
TESI DOCTORAL

**CARACTERITZACIÓ
TERMOMECAÀNICA
D'ACTUADORS AMB
MEMÒRIA DE
FORMA NiTiCu**

Albert Fabregat i Sanjuan

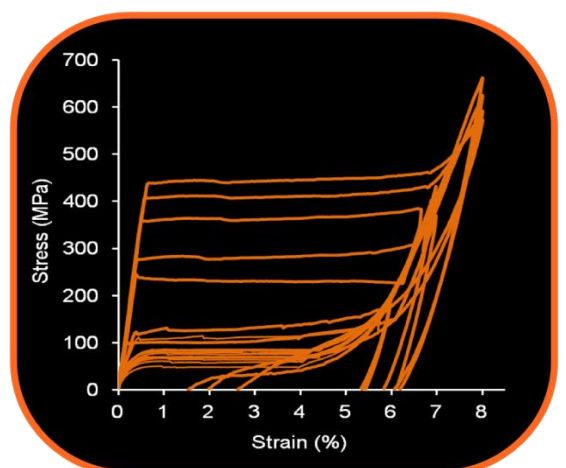
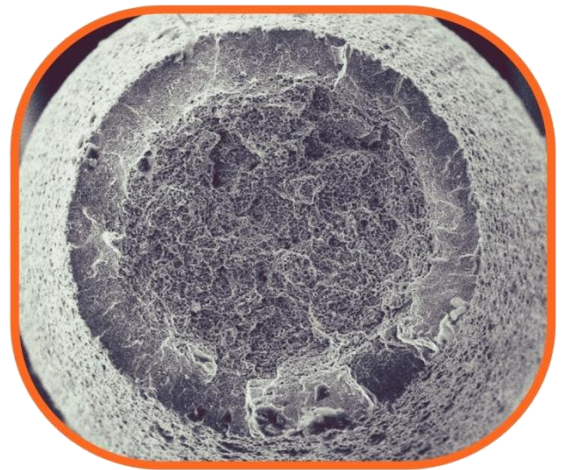
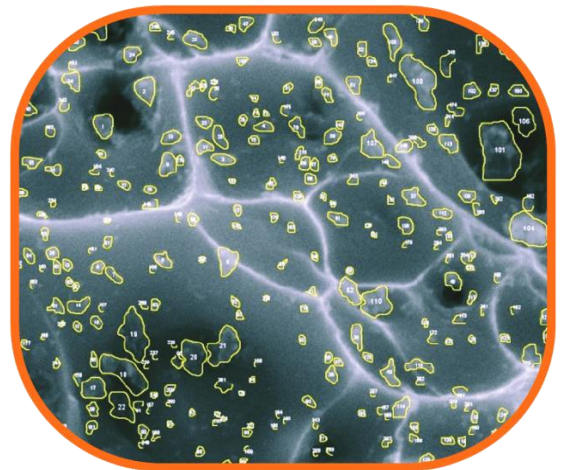
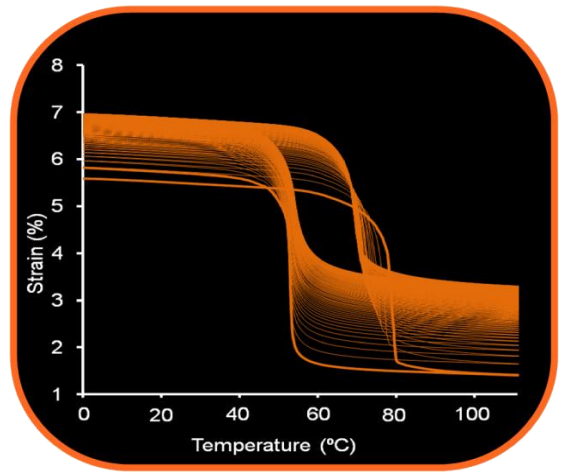
*Tesi presentada per obtenir el títol de Doctor
per la Universitat Politècnica de Catalunya*

Directors: De la Flor, Silvia; Ferrando, Francesc

Tutor: Marimon, Frederic

Programa de Doctorat: Anàlisi Estructural

**Departament de Resistència de Materials i
Estructures a l'Enginyeria, ETSEIB**





Albert Fabregat-Sanjuan



orcid.org/0000-0002-2878-1369

TESI DOCTORAL

Caracterització Termomecànica d'Actuadors amb Memòria de Forma NiTiCu

Tesi presentada per obtenir el títol de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya

Directors: De la Flor, Silvia; Ferrando, Francesc

Tutor: Marimon, Frederic

Programa de Doctorat: Anàlisi Estructural

Departament de Resistència de Materials i Estructures a l'Enginyeria

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB)

Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona (Juny 2015)

Resum

En aquesta tesi s'ha realitzat la caracterització termomecànica d'actuadors amb memòria de forma NiTiCu, amb diferents temperatures de tractament tèrmic. Per a realitzar aquesta caracterització s'ha estudiat la transformació martensítica per mitjà de diferents tècniques experimentals com són: la mesura del canvi de resistivitat, assajos amb tècniques calorimètriques, assajos mecànics isotèrmics (a tracció fins a trencament i de duresa), assajos dinamomecànics, assajos isotèrmics de tracció en tot el rang de temperatures de transformació i assajos amb ciclatge termomecànic. Per a l'estudi de la relació entre el comportament macroscòpic i la microestructura del material s'ha fet un estudi de la microestructura mitjançant la microscòpia òptica, la microscòpia electrònica de rastreig i la difracció de raigs X de sincrotró. Per a l'estudi de la asimetria de comportament tensió/compressió del material, s'han realitzat assaigs en tubs amb galgues extensomètriques, permetent al mateix temps estudiar la relació entre les deformacions transversals i les longitudinals.

Paraules clau: NiTiCu, SMA, actuator, caracterització, termomecànica, NiTi, ciclatge, DMA, SEM, XRD

Abstract

In this thesis, the thermomechanical characterization of the shape memory alloy NiTiCu working as an actuator with different heat treatment temperatures has been carried out. The characterization of the martensitic transformation was carried out with different techniques: measuring the change in resistivity, calorimetric techniques (DSC), isothermal mechanical tests (tensile until break and hardness) dynamo mechanical tests (DMA), isothermal tests throughout the complete transformation temperature range, and thermomechanical cycling with different configurations (to simulate the actuator working conditions). To study the relationship between the macroscopic behaviour of the material and the microstructure, different techniques were used: optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and synchrotron X-ray diffraction. The study of the tension/compression asymmetry together with the strain ratio (relationship between transverse and axial strains) was carried out on tubes and strain was measured with stacked rosette strain gauges.

Keywords: NiTiCu, SMA, actuator, characterization, thermomechanical, NiTi, cycling, DMA, SEM, XRD

Agraïments

Han sigut moltes les persones que m'han ajudat i recolzat perquè aquesta tesi hagi tirat endavant. Per això, m'agradaria especialment donar les gràcies als directors, la Dra. Silvia De la Flor i el Dr. Francesc Ferrando i al tutor, el Dr. Frederic Marimon, per haver confiat sempre en mi, per haver-me esperonat per a la realització de la tesi i introduir-me en aquest apassionant món de la recerca.

Als companys del Departament d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona i més especialment als companys de l'Àrea de Mecànica: Fran, Cristina, Diego, Rosa, Jaume i sobretot al Xavier Esteve que contagiava tothom amb el seu bon humor i qui malauradament trobem molt a faltar perquè ja no és entre nosaltres.

Al personal d'administració i serveis del Departament, Sam, M^a Jose, Jose, Vicenç i en especial al Josep Maixé, pel seu incansable recolzament, per les converses al laboratori i per ajudar-me a ser pacient i fer les coses tal i com diu ell, ben fetes!

Al personal del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la URV pel seu suport amb el maneig de l'equipament, especialment a la Mariana pel SEM i el AFM, i al Francesc per l'ajuda en la interpretació de les dades de difracció de raigs X i per fer possible l'experiment al sincrotró ALBA.

Als revisors externs, pels seus comentaris i suggeriments. A la Maria Glòria i a la Rosa per la seva dedicació en la revisió del document final.

A les persones més estimades, la família i els amics. Als pares, pel seu recolzament i per entendre que no em dediqués al negoci familiar i m'endinsés en el món universitari; a la padrina Maria i al padrí Ramon, pagesos de secà, qui sempre han estat un exemple per a mi; al meu germà Jordi per obrir camí i fer-me així de referent a seguir; als nous membres de la família, Maria, Miquel i Marçal. A les colles de Blancafort, Tortosa i Torroja del Priorat per recolzar-me en aquest procés i entendre les absències.

Finalment, vull agrair especialment a la Victòria el seu suport incondicional, la seva vitalitat que m'ha ajudat a superar els moments més difícils, la seva rialla sempre a punt per solucionar qualsevol impediment, per voler seguir fent camí al meu costat tot i les moltes i llargues absències que ha comportat aquesta tesi i perquè... l'estimo amb bogeria!

I a totes aquelles persones que m'heu encoratjat a seguir endavant donant-me suport durant aquests últims anys.

ÍNDEX

Índex de Taules	VII
Índex de Figures	IX
Símbols i Abreviacions	XV
Resum	XIX
PUBLICACIONS FETES EN EL CAMP D'ESTUDI.....	XXI
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. <i>Motivació</i>	1
1.2. <i>Objectius</i>	1
1.3. <i>Estat de la qüestió</i>	3
1.3.1. Introducció	3
1.3.2. Història dels aliatges amb memòria de forma.....	3
1.3.3. La transformació martensítica	4
1.3.3.1. Efecte memòria de forma simple	7
1.3.3.2. Pseudoelasticitat	9
1.3.3.3. Doble efecte de memòria de forma	11
1.3.4. Estructures cristal·lines dels aliatges amb memòria de forma amb base NiTi	12
1.3.4.1. Estructura cristal·lina de la fase martensita B19'	13
1.3.4.2. Estructura cristal·lina de la fase austenita B2.....	13
1.3.4.3. Estructura cristal·lina de la fase R	13
1.3.4.4. Estructura cristal·lina de la fase martensita B19	13
1.3.5. Models constitutius dels aliatges amb memòria de forma.....	14
1.3.6. Utilització dels aliatges amb memòria de forma	16
1.3.6.1. Avantatges d'utilització dels SMA	17
1.3.6.2. Limitacions d'utilització dels SMA	17
1.3.6.3. Altres tipologies o famílies de materials amb memòria de forma	19
1.3.6.4. Aplicacions dels aliatges amb memòria de forma	19
1.3.6.4.1. Futures aplicacions amb SMA	22
1.3.7. Aliatge amb memòria de forma NiTiCu	23
1.3.8. Tècniques de caracterització	26
1.3.8.1. Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)	26
1.3.8.1.1. La transformació martensítica al DSC	26
1.3.8.2. Mesura del canvi de resistivitat.....	28
1.3.8.2.1. La transformació martensítica amb el canvi de resistivitat	29
1.3.8.3. Microscòpia	30
1.3.8.4. Assaigs termomecànics	33
1.3.8.4.1. Mesura de la deformació i la temperatura	33
1.3.8.4.2. Dinamomecànics (DMA)	36

2. MATERIALS I MÈTODES.....	41
2.1. <i>Materials</i>	41
2.1.1. Aliatge d'estudi: NiTiCu	41
2.2. <i>Equips</i>	42
2.2.1. Motlles per a tractament tèrmic.....	42
2.2.2. Equip calorimètric (DSC)	43
2.2.2.1. Preparació de les mostres	45
2.2.3. Equip dinamomecànic (DMA)	46
2.2.3.1. Mètodes de treball	47
2.2.3.1. Preparació de les mostres	49
2.2.3.2. Configuració dels assaigs realitzats	49
2.2.4. Microscòpia òptica.....	50
2.2.4.1. Preparació de les mostres	50
2.2.5. Microscòpia electrònica de rastreig.....	52
2.2.6. Difracció de raigs X (XRD).....	53
2.2.6.1. Equip del SRCiT URV	54
2.2.6.2. Línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) del Sincrotró ALBA.....	55
2.2.7. Microduròmetre	57
2.2.8. Cambra tèrmica	59
2.2.8.1. Extensòmetre	60
2.2.8.2. Multímetre per mesura de resistivitat	60
2.2.9. Equip universal d'assaig amb cambra tèrmica.....	61
2.2.10. Equip universal d'assaig	63
2.2.11. Galgues extensomètriques i equip d'adquisició	64
2.2.12. Adquisició de dades en assaigs realitzats a la cambra tèrmica.....	67
3. CARACTERITZACIÓ DE LES PROPIETATS TERMOMECAÑQUES	71
3.1. <i>Temperatures de transformació</i>	71
3.1.1. Mesura mitjançant el canvi de resistivitat	71
3.1.2. Mesura mitjançant tècniques calorimètriques de rastreig (DSC)	74
3.2. <i>Comportament mecànic en estat martensític</i>	78
3.2.1. Assaigs a tracció fins a trencament.....	78
3.2.2. Assaigs de microdureza	79
3.3. <i>Assaigs tèrmics dinamomecànics (DMA)</i>	81
3.3.1. Resultats dels assaigs dinamomecànics (DMA)	82
3.3.1.1. Resultats dels assaigs d'avaluació de la IF en funció de la temperatura	82
3.3.1.2. Resultats dels assaigs d'avaluació de la IF en assaigs isotèrmics	86
3.3.1.3. Comparació dels resultats de DMA amb DSC	88

3.4.	<i>Estudi de la Microestructura</i>	89
3.4.1.	Microscòpia Òptica	89
3.4.2.	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	93
3.4.2.1.	Anàlisi de les provetes assajades a tracció fins a trencament.....	96
3.4.3.	Difracció de raigs X (XRD).....	98
3.5.	<i>Comportament tensió-deformació isotèrmic a tracció</i>	105
3.5.1.	Gràfics tensió-deformació isotèrmics a tracció	105
3.5.2.	Parametrització del comportament isotèrmic a tracció	108
3.5.2.1.	Variació de la tensió crítica (CrS) amb la temperatura i el HT	109
3.5.2.2.	Variacions dels mòduls de proporcionalitat tensió-deformació (E , E_D i E_R) amb la temperatura i el HT.....	110
3.5.2.3.	Variació del nivell de deformació on finalitza el procés de demaolat (ϵ_{FD}) i de la deformació recuperada (ϵ_R) amb la temperatura i el HT	112
3.5.2.4.	Resultats de la simulació amb els paràmetres característics del comportament isotèrmic a tracció.....	112
3.6.	<i>Estudi del comportament a tracció i compressió en tubs</i>	115
3.6.1.	Asimetria en comportament a tracció i compressió en tubs	116
3.6.2.	Relació entre deformacions longitudinals i transversals (ràtio de deformacions)	117
3.7.	<i>Conclusions</i>	119
4.	ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I L'ESTABILITAT AMB EL CICLATGE TERMOMECÀNIC (FATIGA FUNCIONAL)	123
4.1.	<i>Caracterització de l'aliatge NiTiCu a baixos nivells de tensió</i>	123
4.1.1.	Variació de la deformació	124
4.1.2.	Variació de la resistivitat	125
4.2.	<i>Degradació i estabilitat amb el ciclatge termomecànic (fatiga funcional)</i>	126
4.2.1.	Ciclatge tèrmic a tensió constant (CS)	129
4.2.1.1.	Estabilitat de les deformacions amb el ciclatge	129
4.2.1.2.	Estabilitat de les temperatures de transformació amb el ciclatge termomecànic.....	134
4.2.1.3.	Gràfics tensió-temperatura	137
4.2.1.4.	Simulació del comportament del ciclatge tèrmic a tensió constant	140
4.2.2.	Ciclatge isotèrmic a un nivell de deformació constant (IT).....	142
4.2.3.	Comparació entre els dos tipus de ciclatges termomecànics	145
4.2.4.	Influència del ciclatge en la microdureza del material	146
4.2.4.1.	Canvis en la microdureza en el ciclatge CS	146
4.2.4.2.	Canvis en la microdureza en el ciclatge IT	148
4.2.4.3.	Comparació dels canvis en la microdureza amb els diferents ciclatges	149
4.3.	<i>Anàlisi dels canvis microestructurals amb el ciclatge termomecànic mitjançant la difracció de raigs X de sincrotró</i>	150
4.3.1.	Diferències microestructurals entre les provetes amb ciclatge termomecànic CS i IT	151
4.4.	<i>Conclusions</i>	155

5. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR.....	159
5.1. <i>Conclusions</i>	160
5.2. <i>Treball futur</i>	165
6. REFERÈNCIES.....	167

Índex de Taules

Taula 1.1. Paràmetres experimentals utilitzats en la validació del model constitutiu de De la Flor	16
Taula 1.2. Comparativa entre les propietats de diferents tipus d'actuadors (Lederle, 2002)	17
Taula 1.3. Classificació de les aplicacions dels SMA segons la manera de treballar (Duerig, 1991; Hodgson et al., 1990; Mohd Jani et al., 2014; Stoeckel, 1995).....	20
Taula 1.4. Recull dels principals actuadors realitzats amb SMA on es pot identificar la descripció de l'actuador, l'any i l'inventor.	22
Taula 1.5. Recull dels actuadors realitzats amb SMA amb aplicació industrial (Mohd Jani et al., 2014)	22
.....	
Taula 2.1. Especificacions tècniques de l'equip de calorimetria (DSC 822e Mettler Toledo) (GmbH, 2000)	44
Taula 2.2. Especificacions tècniques de l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010).....	47
Taula 2.3. Característiques tècniques de l'equip ESEM FEI Quanta 600 dels SRCiT de la URV	53
Taula 2.4. Dades tècniques de la línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) del sincrotró ALBA	56
Taula 2.5. Dades tècniques de l'equip universal d'assaigs (Hounsfield H10KS)	64
Taula 2.6. Dades tècniques de les galgues extensomètriques utilitzades	65
Taula 2.7. Dades tècniques de l'equip d'adquisició extensomètric (P3 de Vishay)	67
.....	
Taula 3.1. Dades obtingudes dels assaigs DSC a 10 °C/min per a totes les provetes	76
Taula 3.2. Comparativa de temperatures de transformació obtingudes per DSC i resistivitat (ρ) en °C.	78
Taula 3.3. Quantitats en ml de cada producte utilitzat en l'elaboració dels 7 reactius utilitzats en l'atac químic per revelar la microestructura.....	89
Taula 3.4. Resultats de les anàlisis d'espectroscòpia de dispersió per raigs X en diferents punts per identificar la composició química de possibles òxids, carburs i precipitats en una mostra HT450.	95
Taula 3.5. Llistat de possibles precipitats presents en les mostres amb la quantificació en pes (wt%) de cada element segons formulació.	95
Taula 3.6. Resultats de l'anàlisi de partícules amb el software Image J de les imatges obtingudes per SEM de les mostres assajades a tracció fins a trencament	98
Taula 3.7. Dades utilitzades per a l'anàlisi amb el mètode Rietveld de les diferents fases.....	101

Taula 3.8. Resultats de l'anàlisi quantitatiu de presència de fases en pes (wt %) pel mètode Rietveld. També es mostra el factor de bondat de l'ajust Rietveld (Rwp).103

Taula 3.9. Resultats de l'índex de textura calculat des de la correcció de l'orientació preferent utilitzant la correcció esfèrica d'harmònics. També es mostren els resultats de microdeformació (ϵ_0), mida del cristallet (LVol-IB) i l'índex March-Dollase per la correcció de l'orientació preferent de les fases B19' i B2.104

Taula 3.10. Resum dels valors utilitzats de cada paràmetre fonamental del comportament tensió-deformació en els diferents rangs de temperatura (MM, M/A i A) per a l'aproximació lineal del comportament isotèrmic dels diferents tractaments tèrmics.109

Taula 4.1. Taula-resum dels paràmetres utilitzats en les configuracions dels dos tipus de ciclatge termomecànic (CS i IT) per avaluar la fatiga funcional129

Taula 4.2. Dades utilitzades per a l'anàlisi amb el mètode Rietveld de la fase B19151

Taula 4.3. Resultats de l'anàlisi relatiu de fases presents en pes (wt %) pel mètode de Rietveld junt amb el factor de Rietveld (Rwp).152

Taula 4.4. Resultats de l'índex de textura calculat a partir de la correcció de l'orientació preferent per mitjà de la correcció general d'harmònics i els resultats de microdeformació (ϵ_0) per la fase B2. L'eixamplament anisotròpic es va ajustar segons el model de Stephens.153

Taula 4.5. Dades de la correcció del desplaçament de posició (òfset) de l'angle 2θ (cte_{hkl}) calculat per la fase NiTiCu-Austenita (B2) en diferents tipus de reflexions i els coeficients Shkl i η (eta) del model de Stephens pel canvi d'amplitud anisòtropa.154

Índex de Figures

Figura 1.1. Gràfica esquemàtica que mostra la fracció de martensita formada respecte al total de material transformable segons la temperatura. En la gràfica es pot apreciar la histèresi tèrmica de la transformació martensítica, així com la posició de les temperatures. Adaptada de (Santamarta et al., 2005)	5
Figura 1.2. Fotografia presa amb un microscopi òptic on es pot veure la forma d'agulles de la martensita així com l'autoacomodació de les seves variants en un aliatge de Cu-Zn-Al. (Santamarta et al., 2005)	6
Figura 1.3. Exemple de relacions entre orientacions cristal·logràfiques de l'austenita (quadrat) i la martensita (paralelograms) en un cas ideal en 2D. Les fletxes indiquen l'esforç de cisalla que promourien cada una de les orientacions particulars de la martensita. (Santamarta et al., 2005)	6
Figura 1.4. Esquema de l'efecte memòria de forma i del doble efecte memòria de forma. (Adaptada de (Santamarta et al., 2005)).....	8
Figura 1.5. a) Cicle pseudoelàstic d'un aliatge que experimenta la transformació martensítica completa abans d'induir deformació plàstica b) Representació de la gràfica tensió-deformació de l'acer i d'un aliatge pseudoelàstic (Ni-Ti) (Adaptada de(Santamarta et al., 2005))	10
Figura 1.6. Resum de configuracions possibles amb memòria de forma (Mohd Jani et al., 2014)	12
Figura 1.7. Esquema dels tres possibles camins de la transformació martensítica de la fase B2 a la fase B19'	12
Figura 1.8. Relació entre les estructures cristal·lines de la fase mare B2 i les dues possibles estructures martensítiques B19 i B19': (a) estructura de la fase mare B2 (BCC) inserida sobre una cel·la (FCT); (b) estructura de la fase martensita ortoròmbica B19 creada per cisallament o barreja del pla basal (110)B2 al llarg de la direcció [110]; (c) estructura de la fase martensita monoclínic B19', vista com a una estructura B19 amb cisallament per un pla no basal (001) i direcció [110]B2 (Otsuka and Ren, 2005)	14
Figura 1.9. Esquema del model constitutiu proposat per De la Flor (De la Flor, 2005) on s'observa el comportament tensió-temperatura i les tensions crítiques.....	15
Figura 1.10. Variables a tenir en compte en el disseny d'un actuador SMA (Langbein, 2009)	18
Figura 1.11. Gràfic comparatiu d'histèresi amb diferents SMA (Adaptada de (Otsuka and Wayman, 1998))	25
Figura 1.12. Mètodes utilitzats per extreure les temperatures de transformació. a) per separació de la línia base, b) per l'encreuament de les tangents de la línia base amb el màxim pendent del pic de calor i c) a partir d'un determinat percentatge fix de la fracció transformada (Santamarta, 2001).	27
Figura 1.13. Exemple de mesura del canvi de resistència elèctrica amb el ciclatge tèrmic i obtenció de les temperatures de transformació.	29
Figura 1.14. Macro fotografies capturades d'una proveta NiTi de 3mm d'ample amb un assaig realitzat a una velocitat de $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La imatge superior està capturada en un 1% de deformació i la imatge inferior amb un 2,5% de deformació. Els quadrats marquen les zones analitzades en la figura 1.15 (Brinson et al., 2004).	32

Figura 1.15. Micrografies de la transformació en diferents parts de la proveta superior de la figura 1.14 (1% de deformació) on es pot apreciar l'avanç del front de transformació. La imatge de l'esquerra està feta en la banda de transformació i la imatge de la dreta al centre de la proveta (Brinson et al., 2004).	32
Figura 1.16. Configuració d'assaig d'un SMA amb cambra tèrmica de bany líquid, mesura de la deformació amb extensòmetre i de la temperatura amb termoparell (Churchill et al., 2009).	36
Figura 1.17. Configuració d'assaig d'un SMA amb cambra tèrmica per aire, mesura de la deformació amb extensòmetre làser i mesura de la temperatura amb termoparell (Churchill et al., 2009).	36
Figura 1.18. Exemple de propietats avaluades en un assaig DMA. Adaptada de (TA Instruments, 2010).	37
.....	
Figura 2.1. Certificat de qualitat amb temperatures de transformació i composició química de l'aliatge TiNiCu adquirit a Saite Metal Materials Xi'an Co. LTD.	41
Figura 2.2. Imatge del material utilitzat per a la caracterització termomecànica en l'estat de recepció del material enviat per Saite Metal Materials Xi'an Co. LTD a) bobina de fil NiTiCu i b) Tubs.	42
Figura 2.3. a) Motlle per realitzar el tractament tèrmic als fils, b) Motlle per realitzar el tractament tèrmic als tubs.	43
Figura 2.4. Equip calorimètric utilitzat (DSC 822e Mettler Toledo) amb les diferents parts identificades (GmbH, 2000).	44
Figura 2.5. Secció transversal de la cèl·lula de mesura de l'equip calorimètric utilitzat (DSC 822e Mettler Toledo) (GmbH, 2000).	45
Figura 2.6. Equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)	46
Figura 2.7. Configuració de treball de l'acoblament 3-point bend a l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)	47
Figura 2.8. Mètodes de treball de l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)	49
Figura 2.9. Microscopi òptic utilitzat	50
Figura 2.10. a) Mostra encapsulada a meitat de procés de polit i b) mostra encapsulada i preparada per a l'observació al microscopi òptic	51
Figura 2.11. a) Mesura amb microscòpia de forces atòmiques (AFM) de la topografia d'una mostra polida per a l'anàlisi de la rugositat i b) perfil de rugositat al llarg d'una línia de la zona analitzada.	51
Figura 2.12. Microscopi electrònic de rastreig ESEM FEI Quanta 600 dels SRCiT de la URV	53
Figura 2.13. Imatge de l'equip de difracció de raigs X (XRD) dels SRCiT de la URV Bruker D8 Discover	55
Figura 2.14. Muntatge de la mostra amb el capil·lar a l'equip de difracció de raigs X de la línia BL04-MSPD del sincrotró ALBA	57

Figura 2.15. Sensor de detecció de la línia BL04-MSPD del sincrotró ALBA	57
Figura 2.16. Microduròmetre WILSON-WOLPERT 401MVA	58
Figura 2.17. Empremta realitzada en l'assaig de duresa amb empremtador microvickers i càrrega de 500g amb la mesura de les diagonals.	58
Figura 2.18. Imatge de l'exterior i l'interior de la cambra tèrmica FRIOCELL 707	59
Figura 2.19. Extensòmetre desenvolupat pel grup de recerca utilitzat en els assaigs a tensió constant a l'interior de la cambra tèrmica. Figura esquerra, vista amb proveta i figura dreta, vista sense proveta.....	60
Figura 2.20. Multímetre HP 34401A Agilent utilitzat per a la mesura del canvi de resistència elèctrica amb el ciclatge termomecànic a l'interior de la cambra tèrmica.....	61
Figura 2.21. Configuració utilitzada per a la mesura de la resistència elèctrica de les mostres amb el multímetre HP 34401A Agilent	61
Figura 2.22. Equip universal d'assaig amb cambra tèrmica (Zwick). Imatge esquerra, cambra tèrmica muntada a la màquina Zwick i imatge dreta, imatge sense cambra tèrmica per visualitzar les mordasses i l'extensòmetre. .	62
Figura 2.23. Equip universal d'assaig amb cambra tèrmica (Zwick). Conjunt complet: màquina de tracció, cambra tèrmica i sistema d'adquisició de dades	63
Figura 2.24. Equip universal d'assaig (Hounsfield H10KS)	64
Figura 2.25. Galgues extensomètriques utilitzades en els tubs a) configuració per a l'assaig a tracció i b) configuració per a l'assaig a compressió.....	66
Figura 2.26. Equip d'adquisició extensomètric (P3 de Vishay)	66
Figura 2.27. Targes d'adquisició de National Instruments. a) tarja 6009 per a l'adquisició de la deformació i b) tarja per a l'adquisició del senyal de temperatura.	68
Figura 2.28. Diagrama de connexió del pont de Wheatstone de l'extensòmetre a l'amplificador	68
Figura 2.29. Esquema elèctric de l'amplificador extensomètric utilitzat	69
Figura 2.30. Interfície del programa per a l'adquisició de dades dels assaigs a tensió constant amb ciclatge tèrmic.....	69
Figura 2.31. Diagrama de blocs del programa realitzat per a l'adquisició de dades dels assaigs a la cambra tèrmica.....	70
.....	
Figura 3.1. Variació de la resistència elèctrica amb la temperatura per tots els tractaments tèrmics, per a la posterior identificació de les temperatures de transformació.....	73
Figura 3.2. Exemple d'obtenció de les temperatures de transformació a partir de l'encreuament de rectes de regressió de parts del gràfic de la variació de la resistència elèctrica amb la temperatura.	73

Figura 3.3. Temperatures de transformació obtingudes mitjançant el mètode de la tangent a partir del canvi de resistència elèctrica amb la temperatura.	74
Figura 3.4. Gràfics dels resultats del DSC. a) temperatures de transformació en el refredament per a tots els tractaments tèrmics b) temperatures de transformació en l'escalfament per a tots els tractaments tèrmics i c) valors de la calor absorbida i cedida per tots els tractaments tèrmics.....	76
Figura 3.5. Gràfic tensió-deformació per a tots els tractaments tèrmics amb ampliació de la zona on es produeix el procés de demaclarat.	79
Figura 3.6. Resultats de microdureza de tots els HT (eix de la dreta) i resultats de l'assaig a tracció fins a trencament, tensió de lliscament i tensió última (UTS) (eix de l'esquerra).	81
Figura 3.7. Evolució de la fricció interna (IF) (a i c) i el storage modulus (E_0) (b i d) amb la temperatura en un cicle tèrmic amb escalfament i refredament per a tots els tractaments tèrmics (HT).	84
Figura 3.8. Evolució dels valors màxims de IF ($\tan \delta$) (part superior) i del flux de calor (ΔH) (part inferior) per als diferents tractaments tèrmics en l'escalfament i el refredament.	85
Figura 3.9. Mòdul elàstic dels assaigs a tracció, Storage Modulus de la fase B19' i B2 (eix esquerra) i Modulus Defect (eix dreta) dels assaigs DMA en funció de la temperatura de HT.....	86
Figura 3.10. a) Evolució de $\tan \delta$ (IF) a 0°C (B19') en funció del temps per a tots els HT a 0,2 Hz i una amplitud de deformació del 0,02% b) Valor dels diferents termes de $IF_{B19'}$ per a tots els HT.	88
Figura 3.11. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts en seccions longitudinals amb el reactiu 2 (HF:HNO ₃ , 10:90) en diferents HT, amb 10 segons de temps d'aplicació del reactiu.....	90
Figura 3.12. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts en seccions transversals amb el reactiu 2 (HF:HNO ₃ , 10:90) en diferents HT, amb 10 segons de temps d'aplicació del reactiu.	91
Figura 3.13. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts amb el reactiu 7 (H ₂ O-HF-HNO ₃ 50:10:40) en diferents HT i temps d'aplicació de 10 s.	92
Figura 3.14. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts de temps d'aplicació del reactiu 7 (H ₂ O-HF-HNO ₃ 50:10:40) excessius en HT400	92
Figura 3.15. Imatges dels electrons retrodispersats per SEM. En la imatge de l'esquerra es pot identificar l'estructura de la mostra HT400 amb una magnificació de x210 i en la imatge de la dreta, una ampliació amb una magnificació de x1966.....	93
Figura 3.16. Imatge de l'anàlisi d'espectroscòpia de dispersió per raigs X de la matriu general on es poden identificar els elements base de l'aliatge NiTiCu i un petit pic de carburs en una mostra HT450.	94
Figura 3.17. Imatge de l'anàlisi d'espectroscòpia de dispersió per raigs X d'una partícula on es poden identificar els elements base de l'aliatge NiTiCu i pic més elevat de carboni i de silici que indica la presència d'un carbur amb una cavitat amb silici allotjat del procés de polit en una mostra HT450.	94
Figura 3.18. Imatges de les fractures dúctils de les provetes assajades fins a trencament, HT400 (imatge esquerra) i HT600 (imatge dreta).	96

Figura 3.19. Imatges obtingudes amb SEM a un factor d'ampliació de 21000 de les provetes assajades fins a trencament on es pot observar la microestructura amb presència de partícules. Imatges superiors HT400, original (esquerra) i després de quantificar les partícules (dreta). Imatges inferiors HT550, original (esquerra) i després de quantificar les partícules (dreta).	97
Figura 3.20. Comparativa de distribucions per mida de les partícules entre HT. Histograma amb freqüències de partícules (%) (esquerra) i resum per nombre i àrea mitjana (μm^2) (dreta)	98
Figura 3.21. Resultat comparatiu dels difractogrames obtinguts de la mateixa mostra (HT500) en l'equip URV i amb el sincrotró ALBA realitzats a 30°C previ refredament a 0°C.....	100
Figura 3.22. Difractogrames de les mostres (Exp) HT400 i HT650 a 120°C i l'ajust amb el mètode Rietveld (Model). A la figura es mostren els principals pics de Bragg amb els índexs hkl per cada fase.....	103
Figura 3.23. Comportament tensió-deformació a diferents temperatures per als diferents HT: a)HT400, b)HT450, c) HT500 i d)HT550	107
Figura 3.24. Exemple del comportament tensió-deformació on es representen els diferents paràmetres utilitzats per a la linealització del comportament	108
Figura 3.25. Gràfic tensió crítica-temperatura per tots els tractaments tèrmics obtingut a partir de les tensions crítiques de cada tractament tèrmic per cada temperatura d'assaig. A la figura s'indiquen els valors utilitzats de tensió crítica utilitzats en l'aproximació lineal per a la simulació del comportament d'un actuator isotèrmic...110	
Figura 3.26. Resultats de la simulació del comportament isotèrmic a tracció per a tres temperatures (a) 20°C, b) 50°C i c) 80°C) i per a tots els HT. Les dues primeres figures de cada temperatura mostren els resultats numèrics dels diferents paràmetres característics del comportament i la figura inferior de cada temperatura mostra la simulació del comportament en un gràfic tensió-deformació.	114
Figura 3.27. Galgues extensomètriques utilitzades en els tubs a) configuració per a l'assaig a tracció i b) configuració per a l'assaig a compressió.....	116
Figura 3.28. Asimetria de comportament tracció-compressió i evolució del ràtio de deformacions en assaigs a temperatura ambient en tubs ($T < M_f$).....	117
Figura 3.29. Evolució amb la temperatura de la ràtio de deformacions i del mòdul elàstic a una tensió de 40 MPa per assaigs de tracció i compressió en tubs.	118
.....	
Figura 4.1. Evolució de la resistència elèctrica (a i c) i de la deformació (b i d) en funció de la temperatura per a diferents HT i diferents nivells de tensió	124
Figura 4.2. Esquema dels paràmetres utilitzats en l'avaluació de la fatiga funcional en les dues configuracions d'assaigs a) assaig a tensió constant amb ciclatge tèrmic CS TMC i b) assaigs isotèrmics a diferents nivells de deformació final amb recuperació posterior amb escalfament sense càrrega IT TMC	128

Figura 4.3. Evolució dels paràmetres característics per a l'estudi de la fatiga funcional en els assaigs a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) amb diferents nivells de tensió: a) 91 MPa, b) 54 MPa, c) 29 MPa i d) 14 MPa.....	132
Figura 4.4. Gràfic de l'evolució de la deformació en funció del ciclatge tèrmic per a 100 cicles tèrmics a un nivell de tensió de 91MPa i per al HT550	133
Figura 4.5. Evolució de la deformació i la resistència elèctrica amb la temperatura per als 50 cicles del ciclatge tèrmic de HT550 a un nivell de tensió de 91 MPa.....	134
Figura 4.6. Evolució de les temperatures de transformació respecte al ciclatge termomecànic per als diferents HT i per a diferents nivells de tensió: a) 91 MPa, b) 54 MPa, i c) 29 MPa	136
Figura 4.7. Gràfics tensió-temperatura obtinguts amb les dades dels assaigs a tensió constant per a diferents HT: a)HT400, b)HT450, c) HT500 i d) HT550	139
Figura 4.8. Comparativa de comportament tensió-temperatura per als tractaments tèrmics HT400 i HT550 estabilitzats.....	140
Figura 4.9. Exemple del comportament deformació-temperatura on es representen els diferents paràmetres utilitzats per a la linealització del comportament.....	140
Figura 4.10. Resultats de la simulació del comportament deformació-temperatura per als diferents tractaments tèrmics i per a tres nivells de tensió: a)20MPa, b)50MPa i c)80MPa.....	142
Figura 4.11. Comportament tensió-deformació pels diferents HT en el ciclatge termomecànic isotèrmic en dos nivells diferents de deformació: a) 6% i b) 3% i c) al 3% posterior al ciclatge CS91	144
Figura 4.12. Evolució del pendent de l'altiplà entre l'1 i el 1,5% de deformació, i la tensió al màxim nivell de deformació (3%) per a l'estudi de l'estabilitat de comportament dels assaigs IT al 3% de deformació.	145
Figura 4.13. Valors de duresa dels diferents HT obtinguts en les provetes sense ciclatge i posterior al ciclatge CS a diferents nivells de tensió	147
Figura 4.14. Valors de duresa dels diferents HT obtinguts en les provetes sense ciclatge i posterior al ciclatge IT a diferents nivells de deformació.....	148
Figura 4.15. Increment de duresa amb els ciclatges CS i IT respecte a les mateixes mostres sense ciclatge termomecànic pels diferents HT.....	149
Figura 4.16. Difractogrames de les mostres HT450, IT6_450 i CS91_450 capturats a 120°C per a comparació com a conseqüència de la microdeformació induïda en el ciclatge termomecànic. La intensitat està en escala logarítmica per mostrar la part alta i baixa d'intensitat del difractograma. Els principals pics de Bragg amb els seus índex de Miller també estan indicats per la fase NiTiCu-austenita (B2).	152
Figura 4.17. Diferències entre la posició teòrica dels pics de la fase NiTiCu-austenita (B2) ($2\theta_{theo}$) calculats a partir de l'ajust d'una cel·la cúbica i l'experimental ($2\theta_{exp}$) calculat per l'ajust dels pics individuals de les mostres IT6_450 i CS91_450. Les línies discontinües mostren la tendència per tres famílies de plans (00l), (0kk) i (hhh).....	154

Símbols i Abreviacions

A	Austenita
A_f	Temperatura de final de la transformació martensítica inversa
AFM	Microscòpia de forces atòmiques
A_{pic}	Temperatura de meitat de transformació austenítica
A_s	Temperatura d'inici de la transformació martensítica inversa
A_{st}	Àrea de la secció transversal
B19	Martensita ortoròmbica
B19'	Martensita monoclina
B2	Austenita
BL	Línia de llum
C_A	Pendent de la relació lineal tensió-temperatura austenítica
C_{ij}	Conjunt de coeficients harmònics determinats de l'ajust Rietveld
C_{MS}	Pendent de la relació lineal tensió-temperatura martensítica fins Tequilibrí
C_R	Pendent de la relació lineal tensió-temperatura martensítica a partir de Tequilibrí
CrS	Tensió crítica
CS	Ciclatge tèrmic a tensió constant
D	Diàmetre del fil
d	Espariat interplanar
DIC	Correlació digital d'imatges
DMA	Equip/assaigs dinamomecànics
DSC	Calorimetria diferencial de rastreig
E	Mòdul elàstic aparent
E', E₀	Storage modulus, mòdul elàstic aparent obtingut amb assaigs dinamomecànics
E''	Loss modulus, part viscosa del mòdul viscoelàstic obtingut amb assaigs dinamomecànics
E₀^{B19'}	Storage modulus fase martensita
E₀^{B2}	Storage modulus fase austenita
E_D	Mòdul de proporcionalitat de la martensita demaqlada
EDS	Espectroscòpia de dispersió per raigs X
E_R	Mòdul de proporcionalitat de descàrrega en assaig isotèrmic
E_T	Mòdul elàstic del model constitutiu
ε_{FD}	Valor de deformació al final del procés de demaqlat
FSMA	Aliatges ferromagnètics amb memòria de forma
GADDS	Sistema general d'àrea de difracció
GSH	Mètode esfèric-harmònic generalitzat
H	Entalpia (Flux de calor)
HT	Tractament tèrmic
HTSMA	Aliatges amb memòria de forma per altes temperatures de funcionament

IF	Fricció interna del material
IF_I^{B19'}	Terme intrínsec de la fricció interna de la fase martensita
IF_I^{B2}	Terme intrínsec de la fricció interna de la fase austenita
IF_{ISteady}^{B19'}	Valor de IF estable en el temps de la fase martensita
IT	Ciclatge amb assaigs isotèrmics a un nivell de deformació màxima constant
L	Longitud
M	Martensita
M/A	Barreja de martensita multivariant i austenita
Md	Temperatura màxima per induir la transformació per tensió
Mf	Temperatura de final de la transformació martensítica
MM	Martensita multivariant
M_{pic}	Temperatura de meitat de transformació martensítica
MRI BTS	Plataforma porta mostres de baixa temperatura
MS	Màxima deformació
Ms	Temperatura d'inici de la transformació martensítica
MSMA	Aliatges magnètics amb memòria de forma
MSPD	Material Science and Powder Diffraction
MxSt	Màxima tensió
NCATB	Aliatge amb base fèrrica Fe-Ni-Co-Al-Ta-B
NIST	Institut nacional d'estàndards i tecnologia dels EUA
PISI	Pendent de l'altilà
PS	Deformació plàstica
R	Fase intermèdia entre austenita i martensita
RS	Deformació recuperada
SE	Pseudoelasticitat o superelasticitat
SEM	Microscòpia electrònica de rastreig
SMA	Aliatges amb memòria de forma
SME	Efecte de memòria de forma
SMM	Aliatges amb memòria de forma amb forma de làmina
SMP	Polímers amb memòria de forma
SXRD	Difracció de raigs X de sincrotró
T	Temperatura
T₀	Temperatura de referència
tan δ	Fricció interna del material
TMC	Ciclatge termomecànic
TT	Temperatures de transformació
UTS	Tensió última
wt	Fracció en pes
XRD	Difracció de raigs X

$(IF)_{Int}$	Fricció interna intrínseca
$(IF)_{PT}$	Terme de la fricció interna de la transformació de fase no dependent de la temperatura
$(IF)_T$	Fricció interna total del material
$(IF)_{Tr}$	Part transitòria de la fricció interna del material
ξ	Fracció total de martensita
ξ_S	Fracció de martensita monovariant (demaclada)
ξ_A	Fracció d'austenita
ξ_M	Fracció de martensita
2θ	Angle de difracció dels raigs X
β_{GD}	Funció Gaussiana per l'efecte de la microdeformació del mètode Double-Voigt
β_{GS}	Funció Gaussiana per l'efecte de la mida de cristallet del mètode Double-Voigt
β_{LD}	Funció Lorenziana per l'efecte de la microdeformació del mètode Double-Voigt
β_{LS}	Funció Lorenziana per l'efecte de la mida de cristallet del mètode Double-Voigt
δ	Diferència de fase entre càrrega i deformació
θ	Tensor termoelàstic
λ	Longitud d'ona
$\sigma_{p \rightarrow m}$	Tensió crítica per realitzar la transformació d'austenita a martensita
Q	Calor intercanviat en la transformació
R	Resistència elèctrica
S	Entropia
ν	Coefficient de Poisson
$x(T)$	Fracció de material transformat
ρ	Resistivitat
ε	Deformació
$\varepsilon_{L,T}$	Màxima deformació recuperable
σ	Tensió de Piola-Kirchhoff
$\sigma_{F,T}^{CR}$	Tensió crítica de final de transformació
$\sigma_{S,T}^{CR}$	Tensió crítica d'inici de transformació

Resum

En aquesta tesi s'ha realitzat la caracterització termomecànica d'actuadors amb memòria de forma NiTiCu, amb diferents temperatures de tractament tèrmic.

Els resultats dels assaigs realitzats mitjançant la tècnica de mesura de resistivitat i per calorimetria diferencial de rastreig (DSC) mostren la dependència de les temperatures de transformació amb la temperatura del tractament tèrmic (HT).

En el comportament mecànic en estat martensític, s'han analitzat les diferències en el comportament mecànic entre els diferents HT. En el rang de treball de la majoria d'aplicacions no s'han observat grans diferències entre els HT, però s'ha observat una pèrdua de propietats mecàniques a partir d'una temperatura de tractament tèrmic de 550°C.

Els assaigs dinamomecànics (DMA) han permès estudiar l'evolució de la transformació martensítica i els resultats mostren correlació amb els resultats de DSC, observant així la mateixa tendència en funció de la temperatura del HT en els resultats de la fricció interna (IF o $\tan \delta$).

La caracterització de la microestructura ha permès correlacionar els resultats obtinguts en els apartats anteriors amb els canvis microestructurals. La microscòpia electrònica de rastreig (SEM) va permetre identificar les partícules que no formen part de la matriu (precipitats, òxids i carburs) i realitzar una anàlisi quantitativa de la quantitat i distribució de les partícules. Al mateix temps també va permetre realitzar un llistat de possibles precipitats presents mitjançant la tècnica de espectroscòpia de dispersió per raigs X (EDS).

Els resultats de difracció per raigs X de sincrotró varen confirmar les hipòtesis realitzades i mostren la presència dels precipitats Ti_2Ni i les diferències microestructurals entre els HT. Els resultats es varen obtenir per la interpretació dels difractogrames, obtenint així el percentatge en pes de la presència de les fases austenita (B2), martensita (B19') i el precipitat Ti_2Ni , la textura i la microdeformació.

L'assaig isotèrmic a diferents temperatures en l'equip universal d'assaig ha permès caracteritzar el comportament tensió-deformació en tot el rang de temperatures de treball per als diferents HT. Per conèixer el comportament en qualsevol temperatura del rang de treball, s'ha realitzat una comparació entre els diferents HT.

El comportament de tubs amb assaigs a tracció i compressió mitjançant l'anàlisi de la deformació amb galgues extensomètriques ha permès identificar la asimetria de comportament tracció-compressió i la ràtio de deformacions transversals/axials.

Un cop caracteritzades les propietats termomecàniques dels diferents tractaments tèrmics s'ha avaluat el comportament enfront al ciclatge termomecànic. Per estudiar les diferents configuracions de treball d'un actuador s'han considerat dues condicions d'assaigs diferents, per una part s'avalua el comportament a tensió constant amb ciclatge tèrmic per diferents nivells de tensió (CS). La segona condició d'assaig consta d'assaigs isotèrmics a temperatura per sota de M_f a un nivell de deformació constant i recuperació posterior a cada cicle de la deformació sense càrrega (IT).

En els assaigs CS, tot i la degradació observada en els primers cicles, en tots els nivells de tensió i en gairebé tots els HT estudiats, s'ha aconseguit una estabilització del comportament amb grans deformacions recuperades (4%). Per conèixer el comportament en qualsevol tensió del rang de treball, s'ha realitzat una comparació entre els diferents HT. Per contra, en l'avaluació del comportament en els assaigs IT, no s'ha obtingut l'estabilització del comportament per cap HT i, per tant, aquesta configuració de treball només és vàlida per un nombre determinat de cicles.

Els gràfics tensió-temperatura realitzats amb els resultats dels assaigs CS confirmen que no es pot modelitzar el comportament amb un únic tram lineal, i a més a més es produeixen diferències significatives entre el comportament del cicle inicial i el comportament estabilitzat en els nivells alts de tensió.

Els canvis microestructurals soferts en els ciclatges termomecànics s'han analitzat mitjançant el canvi en la duresa del material i la difracció de raigs X de sincrotró. Els resultats d'aquest apartat mostren les diferències microestructurals entre els diferents HT i en les provetes amb ciclatge termomecànic s'observa l'aparició de la fase B19 (ortoròmbica), junt amb la fase B19' (monoclínica) com a martensita retinguda a 120°C.

PUBLICACIONS FETES EN EL CAMP D'ESTUDI

Publicacions en Revistes

Autors: Urbina, C.; De La Flor, S.; Gispert-Guirado, F.; **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.

Títol: Characterization of phase transformation and shape memory behavior of Ti-Ni 54.4 wt(%) by heat and thermal treatments

Revista: The American Society of Mechanical Engineers-ASME

Volum: ESDA2010-25071 **Número:** - **Pàgines, inicial:** 639

final: 646

Any: 2010 **Lloc de publicació:** ESTATS UNITS D'AMÈRICA

ISSN: 978-0-7918-4915-6

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; Urbina, C.; De la Flor, S.

Títol: TiNiCu martensitic transformation characterization at low stress levels through thermomechanical cycling

Revista: Materials Science Forum

Volum: 738-739

Número: 7 **Pàgines, inicial:** 367

final: 371

Any: 2013 **Lloc de publicació:** SUÏSSA

ISSN: 0255-5476

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: NiTiCu Shape Memory Alloy Characterization Through Microhardness Tests

Revista: Journal of Materials Engineering and Performance

Volum: 23

Número: 7 **Pàgines, inicial:** 2498

final: 2504

Any: 2014 **Lloc de publicació:** ESTATS UNITS D'AMÈRICA

ISSN: 1059-9495

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Influence of heat treatment on Internal Friction spectrum in NiTiCu Shape Memory Alloy

Revista: Materials Today: Proceedings

Volum: En edició

Any: 2015 **Lloc de publicació:** (ELSEVIER)

ISSN: 2214-7853

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: NiTiCu transverse to axial strain ratio analysis during tension/compression tests

Revista: Materials Today: Proceedings

Volum: En edició

Any: 2015 **Lloc de publicació:** (ELSEVIER)

ISSN: 2214-7853

Contribucions a Congressos Internacionals

Autors: Urbina, C.; De La Flor, S.; Gispert-Guirado, F.; **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.

Títol: Characterization of phase transformation and shape memory behavior of Ti-Ni 54.4 wt(%) by heat and thermal treatments

Congrés: ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis

Publicació: ESDA2010-25071 pp. 639-646

Lloc de celebració: Estambul (TURQUIA) **Any:** 2010

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; Urbina, C.; De la Flor, S.

Títol: TiNiCu martensitic transformation characterization at low stress levels through thermomechanical cycling

Congrés: European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012

Publicació: Materials Science Forum, 738-739 (2013) pp 367-371

Lloc de celebració: St. Petersburg (RÚSSIA) **Any:** 2012

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Desarrollo de un equipo de ensayos para la caracterización a torsión de tubos de NiTiCu con memoria de forma

Congrés: XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, CIBIM 2013

Publicació: Actas del XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica

Lloc de celebració: La Plata (ARGENTINA) **Any:** 2013

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: NiTiCu Shape Memory Alloy Characterization Through Microhardness Tests

Congrés: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. SMST2013

Publicació: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies

Lloc de celebració: Prague (REPÚBLICA TXECA) **Any:** 2013

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: NiTiCu transverse to axial strain ratio analysis during tension/compression tests

Congrés: International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT2014

Publicació: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations 2014

Lloc de celebració: Bilbao (ESPANYA) **Any:** 2014

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Influence of heat treatment on Internal Friction spectrum in NiTiCu Shape Memory Alloy

Congrés: International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT2014

Publicació: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations 2014

Lloc de celebració: Bilbao (ESPANYA) **Any:** 2014

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Thermo-Mechanical Characterization Of NiTiCu Shape Memory Alloy Under Tension, Compression And Torsion Loading Conditions

Congrés: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. SMST2015

Publicació: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies

Lloc de celebració: Chipping Norton (REGNE UNIT) **Any:** 2015

Contribucions a Congressos Nacionals

Autors: De la Flor, S.; Urbina, C.; **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.

Títol: Análisis cuantitativo de las transformaciones de fase mediante DRX en Aleaciones con Memoria de Forma NiTi

Congrés: XVIII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, CNIM 2010

Publicació: Anales de Ingeniería Mecánica, 17 (2010), **ISSN** 0212-5072

Lloc de celebració: Ciudad Real **Any:** 2010

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Análisis del comportamiento tensión-temperatura para bajos niveles de tensión en Aleaciones con Memoria de Forma TiNiCu

Congrés: XIX Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, CNIM 2012

Publicació: Anales de Ingeniería Mecánica, 18 (2012), **ISSN** 0212-5072

Lloc de celebració: Castellón **Any:** 2012

Autors: **Fabregat-Sanjuan, A.**; Ferrando, F.; De la Flor, S.

Títol: Análisis del efecto del ciclado termo-mecánico en aleaciones con memoria de forma NiTiCu

Congrés: XX Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, CNIM 2014

Publicació: Anales de Ingeniería Mecánica, 19 (2014), **ISSN** 0212-5071

Lloc de celebració: Málaga **Any:** 2014

1.1 ■ INTRODUCCIÓ

1.1. Motivació

La recerca de nous materials que permetin realitzar noves aplicacions o la millora d'aplicacions ja existents amb materials diferents fa que constantment s'hagin de caracteritzar aquests nous materials per valorar la seva idoneïtat respecte a les propietats adequades a cada aplicació. En el camp de l'enginyeria, hi ha una tendència des de fa uns anys a una nova categoria de materials, anomenada materials intel·ligents. Els materials intel·ligents són els que tenen una clara resposta a un estímul concret a diferència dels materials estàndard que també poden tenir una resposta a un estímul però de forma lenta i natural. La categoria de materials intel·ligents és genèrica i s'hi inclouen multitud de materials, des dels materials que canvien les propietats elèctriques amb un esforç mecànic (piezoelèctrics), fins als materials amb memòria de forma estudiats en aquesta tesi. Els materials amb memòria de forma inclouen aliatges metàl·lics i polímers. En aquesta tesi s'ha realitzat la caracterització d'un aliatge metàl·lic amb memòria de forma. Aquests aliatges tenen la propietat de "recordar" una forma original i un cop deformat a nivells molt superiors al camp elàstic dels materials metàl·lics convencionals, poden recuperar directament la forma original si es troben a certes temperatures o bé mitjançant un escalfament. Aquests materials són una alternativa a aplicacions on s'utilitzen actuadors convencionals com els hidràulics, pneumàtics i motors elèctrics. Aquests materials encara presenten certes incerteses en el seu comportament que fan que no s'hagin implantat àmpliament en el món de l'enginyeria, però podem trobar ja aplicacions puntuals en el camp de l'automoció, l'aeroespacial, el biomèdic i en robòtica. Per tant, la motivació d'aquesta tesi està basada en l'ampliació de coneixement respecte a un material amb un gran potencial futur d'aplicacions que permetin afrontar nous reptes o bé substitueixin a materials i/o aplicacions actuals de manera més eficient.

1.2. Objectius

L'objectiu principal d'aquesta tesi és ampliar els coneixements sobre les propietats d'un aliatge amb memòria de forma (NiTiCu), per tal de millorar el coneixement respecte al seu comportament

termomecànic i la relació entre les propietats termomecàniques i la microestructura del material. Fent així possible la selecció dels paràmetres més adients de processat i al mateix temps conèixer el comportament termomecànic de l'aliatge per a futures aplicacions. Per aconseguir aquest objectiu global s'han afrontat els següents objectius parcials:

- Selecció del material adequat. Actualment hi ha una gran varietat d'aliatges metàl·lics amb memòria de forma i cadascun té diferències en comportament mecànic, per això es tracta d'analitzar les diferències en comportament i seleccionar el millor candidat.
- Estudi de les variables que afecten al processat i avaluació de la temperatura de tractament tèrmic adequada. El comportament termomecànic del material està directament relacionat amb la microestructura del material. Per aquest motiu, cadascuna de les parts de processat del material, des de l'emmotllament per obtenir el lingot base, fins l'obtenció de la geometria a recordar, són etapes que afecten la microestructura. En aquesta tesi s'han analitzat les que són prioritàries i tenen major influència en el comportament, com és la temperatura del tractament tèrmic final que fixa la forma a recordar. Per això, s'ha fet un estudi de la influència d'aquesta temperatura amb les propietats termomecàniques. Per acomplir aquest objectiu s'han realitzat experiments de mesura del canvi de resistivitat, calorimètrics, mecànics isotèrmics (a tracció fins a trencament i de duresa), dinamomecànics i isotèrmics en tot el rang de temperatures de transformació
- Estudi de la microestructura. Per poder relacionar els canvis en la microestructura del material amb els diferents comportaments termomecànics, s'ha analitzat la microestructura del material mitjançant diferents tècniques. Aquestes tècniques són, la microscòpia òptica (previ atac químic), la microscòpia electrònica de rastreig i la difracció de raigs X de sincrotró.
- Estudi del comportament termomecànic del material i la seva degradació amb el ciclatge termomecànic. Aquest objectiu és el més complex i el més important, ja que és el que permet conèixer el comportament termomecànic del material treballant en diferents configuracions com a actuator. Per portar a terme aquest objectiu s'han realitzat assaigs a diferents nivells de tensió constant amb ciclatge tèrmic i ciclatge d'assaigs isotèrmics a diferents nivells de deformació màxima. Per a avaluar la degradació soferta, a banda de l'estudi de la microestructura descrit en l'objectiu anterior, també s'han realitzat assaigs de mesura del canvi de resistivitat i assaigs de microduresa.
- Estudi de la asimetria de comportament tensió/compressió del material. Tot i que la majoria d'aplicacions amb les que s'utilitza el material estudiat es basen en sol·licitacions uniaxials a tracció en materials amb geometria de fil, per analitzar les possibles aplicacions amb diferents estats tensionals, s'ha estudiat la diferència de comportament tracció/compressió. Les deformacions produïdes en tracció i compressió s'han mesurat amb galgues extensomètriques en

mostres en forma de tub. La utilització de les galgues extensomètriques ha permès fer l'estudi de l'evolució de la relació entre les deformacions transversals i les longitudinals.

1.3. Estat de la qüestió

1.3.1. Introducció

Dintre dels materials amb memòria de forma els que tenen una aplicació des del punt de vista d'enginyeria són els aliatges amb memòria de forma (més coneguts pel seu acrònim en anglès (SMA)) i els polímers amb memòria de forma (més coneguts pel seu acrònim en anglès (SMP)). Els SMP han demostrat en els últims temps grans esperances de futures aplicacions a causa de les grans deformacions recuperables, però tenen com a limitació una força de recuperació massa baixa que fa que encara estiguin en una fase inicial de descoberta de nous materials que permetin eliminar aquestes limitacions i es puguin utilitzar en un futur en aplicacions comercials. Per contra, els SMA tot i que encara es desconeixen molts aspectes necessaris per a la seva implementació comercial de forma normalitzada, ja s'han començat a utilitzar en algunes aplicacions en diferents camps; com són: l'automoció, l'aeroespacial, el biomèdic i la robòtica (Igata et al., 1989; Machado and Savi, 2003; Mohd Jani et al., 2014; Predki et al., 2008; Schetky, 2000; Van, 1999).

Els SMA tenen la propietat de recuperar una deformació (que pot arribar a ser de fins al 8-10%) directament si es troben a certes temperatures o bé mitjançant un escalfament. Aquestes propietats es diferencien com a "pseudoelasticitat" (coneguda com a SE del terme superelasticity) si la recuperació es fa directament o bé com a "efecte de memòria de forma" (conegut com a SME de l'acrònim en anglès) si la recuperació es produeix després d'un escalfament. Aquests efectes es deuen a un canvi de fase en estat sòlid sense difusió coneguda com a transformació martensítica termoelàstica. En aquesta transformació martensítica termoelàstica rau tot el coneixement d'aquests materials. Per aquest motiu, totes les variables que afectin a la transformació, com són les estructures cristal·lines inicial i final, i els defectes en la xarxa cristal·lina que puguin modificar la transformació, són objecte d'estudi per caracteritzar el comportament d'aquests materials.

1.3.2. Història dels aliatges amb memòria de forma

Els SMA varen ser descoberts el 1932 per Arne Ölander (Ölander, 1932) en un aliatge de cadmi i or, posteriorment, el 1951 Chang també va publicar un estudi amb el mateix aliatge (Chang and Read, 1951), però l'efecte de memòria de forma (SME) no va ser introduït fins al 1962 per Buehler i Wang (Buehler et al., 1963) en una investigació amb un aliatge de níquel i titani (conegut com a nitinol, degut a la unió del nom del material, NiTi amb l'acrònim del lloc on es va descobrir el Naval Ordnance Laboratory dels

Estats Units d'Amèrica) (Kauffman and Mayo, 1997). Tot i que hi ha diferents aliatges que tenen SME, com els Fe-Mn-Si, Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni i que són més econòmics que els aliatges amb base NiTi, tenen una alta inestabilitat i fragilitat, menor rang de deformació recuperable i força de recuperació que no els fan adequats per a la majoria d'aplicacions. Per aquests motius la implantació comercial només s'ha produït en els SMA binaris NiTi o bé en els de base NiTi amb un tercer element d'aliatge que modifica algunes propietats concretes.

1.3.3. La transformació martensítica

Originàriament, aquest terme descrivia la transformació que es produïa en el tractament tèrmic de tremp dels acers. Amb el tremp de l'acer es realitza una transformació d'una fase cúbica centrada a les cares anomenada austenita a una fase tetragonal centrada al cos anomenada martensita. Aquest nom es va donar en honor al científic alemany Adolf Martens, que va estudiar l'efecte del trempat dels acers. Posteriorment, el terme de transformació martensítica es va generalitzar per incloure altres transformacions de fase d'estat sòlid amb característiques semblants però que tenen lloc en altres tipus de materials, com ara metalls purs, aliatges no fèrrics, minerals i compostos inorgànics. Actualment, es considera que la transformació martensítica és una transformació d'estat sòlid displaciva i no difusiva, on els àtoms es mouen cooperativament, i que normalment va acompanyada d'esforços de cisalla que deformen la xarxa homogèniament i donen lloc a un canvi d'estructura cristal·lina, així com al corresponent canvi de volum associat (Santamarta et al., 2005).

Com a transformació de primer ordre, la transformació martensítica té associat un canvi d'entalpia. Però a diferència d'altres casos de transformacions de fases més comunes, com ara la fusió i l'evaporació, aquesta no es desenvolupa a una temperatura d'equilibri fixa, sinó a un interval finit de temperatures durant el qual hi ha una coexistència de les dues fases: l'austenita (o fase matriu) i la martensita. La transformació martensítica (o transformació directa) s'indueix en refredar la fase austenita (estable a alta temperatura), i consisteix en l'aparició de la fase martensita (estable a baixa temperatura). La temperatura a la qual comença el procés es coneix per M_s (de l'anglès martensite start), mentre que M_f (martensite finish) és la temperatura a la qual acaba la transformació.

Si estem a una temperatura on el material està compost totalment per martensita ($T < M_f$), podem induir el que coneixem per transformació inversa o retransformació, mitjançant un escalfament del material. De manera anàloga a l'anterior, la formació de l'austenita començarà a una temperatura A_s (austenite start) i acabarà a una temperatura A_f (austenite finish).

A més a més, la transformació presenta una histèresi tèrmica, és a dir, les transformacions directa i inversa no tenen lloc a la mateixa temperatura. Quan aquesta histèresi tèrmica és petita (des d'uns pocs graus fins a unes poques desenes de graus), la transformació és termoelàstica, cosa que és d'importància

notable per l'efecte memòria de forma i la pseudoelasticitat. Aquestes propietats tèrmiques de la transformació es poden veure a la figura 1.1, on es representa el percentatge de martensita respecte al total de material transformable segons la temperatura per a un cicle de refredament i un d'escalfament.

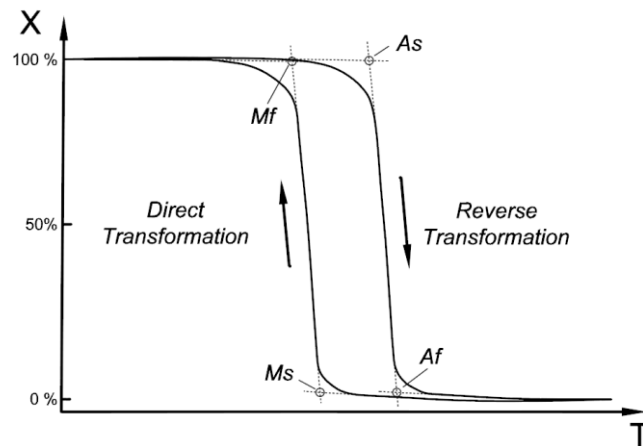


Figura 1.1. Gràfica esquemàtica que mostra la fracció de martensita formada respecte al total de material transformable segons la temperatura. En la gràfica es pot apreciar la histèresi tèrmica de la transformació martensítica, així com la posició de les temperatures. Adaptada de (Santamarta et al., 2005)

La transformació martensítica es produeix mitjançant un procés de nucleació heterogènia i un creixement posterior de la fase prèviament nucleada, on les intercares estan constituïdes pel que es coneix com a pla d'hàbit, un pla comú i macroscòpicament invariant que avança amb la transformació. A més a més, la zona que envolta la regió transformada també es veu sotmesa a un elevat camp d'esforços, suficient per a promoure la deformació plàstica. Si aquesta deformació plàstica és gran, com en el cas dels acers trempats, la transformació martensítica serà no termoelàstica i, aleshores, la deformació plàstica i les dislocacions associades bloquejaran les intercares, la qual cosa dificultarà notablement la transformació inversa. D'altra banda, si la deformació plàstica induïda és molt petita, la transformació serà termoelàstica i reversible, encara que amb una certa histèresi. En qualsevol cas, el sistema intenta reduir l'energia de la deformació associada a la cisalla sobre el pla d'hàbit i al canvi de volum amb mecanismes, com la forma d'agulles, típica dels dominis de martensita (figura 1.2). Tot i així, hi ha un emmagatzematge d'energia elàstica al voltant de la regió transformada que, finalment, és la que controla la transformació. Precisament, és aquesta energia elàstica la responsable que, per produir i completar la transformació, sigui necessari un sobrefredament per sota de la temperatura d'equilibri. Cal comentar que no tots els aliatges amb memòria de forma són susceptibles de caracteritzar fàcilment mitjançant la microscòpia òptica, per exemple, els NiTi són difícils d'atacar químicament i a més a més, en funció del conformat, com per exemple en forma de fil, tenen una mida de gra tan petita que dificulta la seva observació.

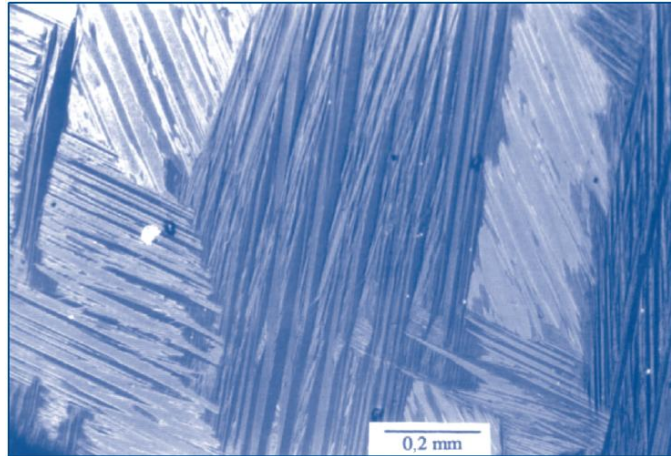


Figura 1.2. Fotografia presa amb un microscopi òptic on es pot veure la forma d'agulles de la martensita així com l'autoacomodació de les seves variants en un aliatge de Cu-Zn-Al. (Santamarta et al., 2005)

Una de les propietats cristal·logràfiques més importants de la transformació, és que la fase estable a temperatures altes (austenita) té més simetria que la fase estable a temperatures baixes (martensita). Així, per exemple, l'austenita normalment és una estructura cúbica, mentre que la martensita és tetragonal, ortoròmbica, monoclínic..., segons l'aliatge. Aquesta diferència de simetria entre les fases cristal·logràfiques implica que diverses orientacions, o variants, de la martensita siguin compatibles amb una de sola de la fase matriu. Per exemple, podem imaginar una cel·la cristal·logràfica en 2D d'un material ideal en la fase austenítica que experimenta una transformació martensítica (figura 1.3).

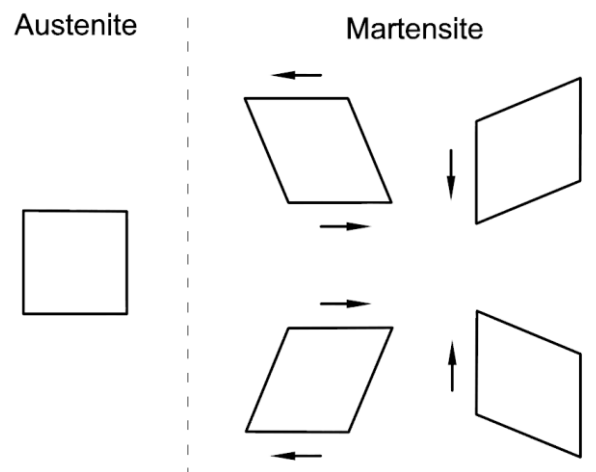


Figura 1.3. Exemple de relacions entre orientacions cristal·logràfiques de l'austenita (quadrat) i la martensita (paral·lelograms) en un cas ideal en 2D. Les fletxes indiquen l'esforç de cisalla que promourien cada una de les orientacions particulars de la martensita. (Santamarta et al., 2005)

A partir d'una única orientació de la cel·la original, i segons quina és la direcció de l'esforç de cisalla associat, és possible obtenir fins a quatre orientacions diferents de la cel·la cristal·logràfica de la martensita. Aquesta equivalència dóna lloc a una altra opció per reduir l'energia de deformació típica de les transformacions martensítics coneguda per autoacomodació. En el cas de la transformació induïda

per temperatura, sense aplicar cap esforç extern, la menor simetria de la martensita resulta en la formació de diferents variants, cada una amb el seu propi canvi de forma associat. Com que les diferents variants tenen relacions de macles entre si, les variants adjacents sovint desenvolupen canvis de forma oposats, i formen el que es coneix per grup de variants autoacomodades. A priori, totes les orientacions tenen la mateixa energia lliure, que vol dir, a efectes pràctics, que totes les variants martensítics tenen la mateixa probabilitat de formar-se. Per tant, en baixar la temperatura per produir la transformació d'austenita a martensita, el canvi de forma macroscòpic del nostre material serà inapreciable, ja que variants adjacents tendeixen a compensar les seves deformacions. El resultat és similar a la ziga-zaga del cos d'un acordió, com es pot observar en la figura 1.2. La possibilitat de formar diferents variants i el mecanisme d'autoacomodació són típics de les transformacions martensítics i són les responsables principals dels comportaments característics dels aliatges amb memòria de forma.

També cal destacar que no tots els aliatges amb transformació martensítica ofereixen un comportament òptim per obtenir l'efecte de memòria de forma i la pseudoelasticitat. Des del punt de vista funcional i tecnològic és molt desitjable que la transformació sigui termoelàstica; aquest no és el cas de la transformació martensítica dels acers i, per tant, aquests aliatges no mostren els efectes de memòria de forma i pseudoelasticitat. La força impulsora de la transformació martensítica termoelàstica és petita i, per tant, la intercara és molt mòbil sota refredaments o escalfaments. La transformació en aquest grup d'aliatges es desenvolupa mentre la temperatura disminueix i, en cas que el refredament s'aturi i es mantingui el material a temperatura constant, el procés també s'interromp (es diu que la transformació és atèrmica). Per tant, la transformació només depèn de la temperatura a la qual l'aliatge es refreda, sense que es tingui en compte el temps que romangui a aquesta temperatura. De manera anàloga, la transformació inversa només avança mentre existeixi escalfament. Dins aquest grup d'aliatges es troben els sistemes més populars entre els aliatges amb memòria de forma: Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Au-Cd... Tots aquests sistemes han estat força estudiats i caracteritzats perquè experimenten els fenòmens singulars dels aliatges amb memòria de forma que s'expliquen a continuació.

1.3.3.1. Efecte memòria de forma simple

L'efecte memòria de forma (o efecte memòria de forma simple) és la propietat per la qual un material pot deformar-se mitjançant un esforç aplicat (aparentment, de manera plàstica) i recuperar posteriorment la seva forma original només amb un simple escalfament. En el cas de les transformacions martensítics termoelàstiques el funcionament d'aquest efecte es pot descriure segons l'esquema de la figura 1.4.

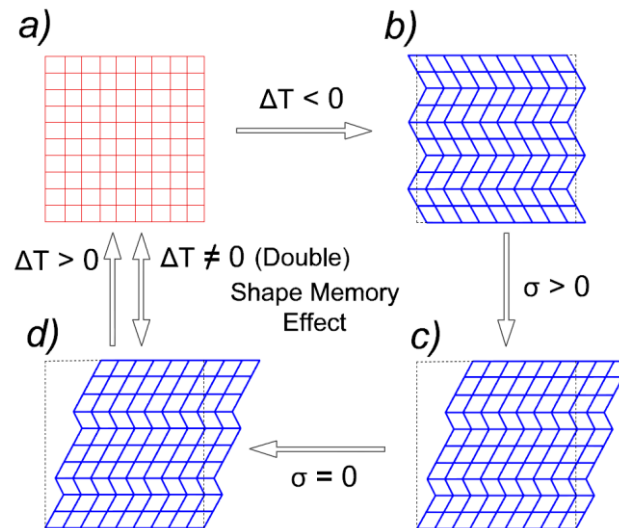


Figura 1.4. Esquema de l'efecte memòria de forma i del doble efecte memòria de forma. (Adaptada de (Santamarta et al., 2005))

En la figura 1.4 es mostra l'esquema simplificador de l'efecte memòria de forma i del doble efecte memòria de forma per un aliatge monocristal·lí. Si la temperatura és superior a A_f , llavors la fase estable és la fase austenítica amb una forma macroscòpica determinada (figura 1.4a). Primer es refreda el material fins a una temperatura inferior a M_f , per induir completament la transformació directa. Si no s'aplica cap esforç extern, la martensita es formarà amb variants autoacomodades (multivariant) per minimitzar l'energia de deformació. Com a conseqüència d'això, la forma macroscòpica de l'aliatge no canviarà en aquesta part del procés (figura 1.4b), a excepció d'un petit relleu superficial visible només per alguns aliatges amb el microscopi (figura 1.2).

Un cop tot el material s'ha transformat en martensita, si s'aplica un esforç, de manera que l'aliatge es deformi macroscòpicament (figura 1.4c), la deformació aconseguida es deu, principalment, a la reorientació de les diferents variants de martensita formades durant el refredament (procés de demaclar). Aquesta reorientació és possible gràcies a la gran mobilitat de les intercares entre variants i es realitza de manera que les variants amb deformacions intrínseques al llarg de la direcció i el sentit de l'esforç (o el més proper possible) creixin a costa de les altres, acomodant, així l'esforç aplicat. Eventualment, si l'esforç és suficientment gran i s'aplica en la direcció adequada, es pot aconseguir una martensita monovariant (demaclada), és a dir, que tot el material estigui en una única variant de la fase martensítica, amb el màxim de deformació possible en aquella direcció particular. En cas de refredar amb una força externa aplicada, s'induiran majoritàriament les variants amb deformació intrínseca en la direcció de la força aplicada, fet que seria equivalent a passar directament de la figura 1.4a a la figura 1.4c.

Si es deixa d'aplicar l'esforç extern, queda el material en martensita, però amb la mateixa deformació induïda (figura 1.4d). Estrictament, una petita part de la deformació aconseguida es pot recuperar a causa

de la relaxació elàstica de la martensita, així com de la reacomodació d'algunes de les seves variants. Per simplificar, aquesta petita relaxació no s'ha dibuixat en la figura 1.4d.

Finalment, l'aliatge recupera la seva forma original mitjançant un escalfament per sobre de A_f (figura 1.4a). La deformació anterior, obtinguda després de l'esforç extern, desapareixerà completament, ja que cada una de les variants de martensita es retransforma en l'única orientació de la fase matriu original, i es recupera així la forma original del material. Durant la recuperació de la forma, el material pot fer una força molt gran, que és de gran utilitat per a moltes aplicacions.

Si es continua escalfant el material per sobre de la temperatura A_f , hi ha una temperatura màxima (M_d) a partir de la qual ja no es possible aconseguir el procés de demaclarat i per tant no es pot induir la transformació per tensió. Aquesta temperatura limita la màxima temperatura d'ús amb condicions amb memòria de forma.

1.3.3.2. *Pseudoelasticitat*

Encara que de moment només s'ha vist que la transformació martensítica es pot induir mitjançant canvis de temperatura, també és possible aconseguir-la mitjançant l'aplicació d'un esforç extern sobre un aliatge que estigui en estat austenític ($T > A_f$). En aquest cas, la transformació martensítica és la mateixa que la tractada en la secció anterior, amb la diferència principal que, induint la transformació mitjançant un esforç extern (procés de demaclarat), només apareixeran les variants amb un canvi de forma intrínsec en la direcció de l'esforç aplicat, i es produirà una deformació macroscòpica notable (fins a un 10% en monocristalls). La recuperació total d'aquesta deformació, en deixar d'aplicar l'esforç, té lloc mitjançant la transformació martensítica inversa, i és el que es coneix per pseudoelasticitat.

En aplicar un esforç extern a un aliatge que estigui originàriament en la seva fase matriu, primer començarà a deformar-se elàsticament, fins a arribar a un valor de l'esforç a partir del qual s'inicia la transformació (tensió crítica, $\sigma_p \rightarrow m$), (veure figura 1.5a). Si es continua aplicant la força externa, s'obindrà una gran deformació sense gairebé variar el valor de la tensió; aquesta deformació està associada a la transformació martensítica. El que passa realment en aquest tipus de transformació és que l'esforç extern aporta l'energia necessària perquè la transformació martensítica tingui lloc per sobre de la temperatura de transformació induïda tèrmicament (M_s). Una vegada completada la transformació i/o la reorientació de les variants de martensita, l'augment posterior de l'esforç extern produirà la deformació elàstica de la martensita, que és una deformació reversible addicional (figura 1.5a).

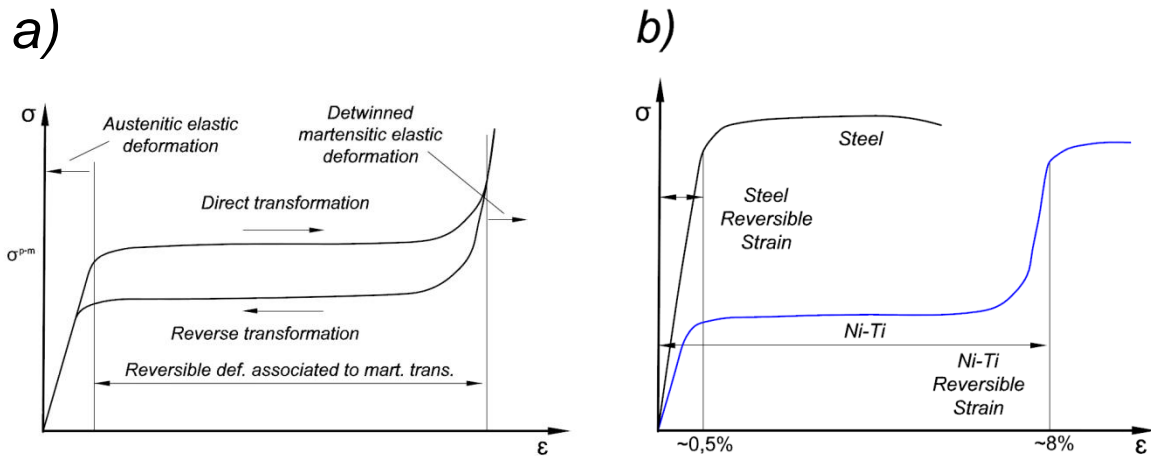


Figura 1.5. a) Cicle pseudoelàstic d'un aliatge que experimenta la transformació martensítica completa abans d'induir deformació plàstica b) Representació de la gràfica tensió-deformació de l'acer i d'un aliatge pseudoelàstic (Ni-Ti). (Adaptada de (Santamarta et al., 2005))

Si no s'arriba a esforços on es produeixi la deformació plàstica, tota la deformació obtinguda fins a aquest punt serà reversible. Així doncs, en retirar la força externa, tindrà lloc la transformació inversa, també amb una certa histèresi respecte a la transformació directa, com ja passava en el cas de la transformació induïda tèrmicament (figura 1.5). Malgrat que la transformació s'indueixi estrictament de manera mecànica, la temperatura també té un paper molt important, ja que la tensió crítica ($\sigma_{p \rightarrow m}$) creix amb la temperatura. Per exemple, si la temperatura de treball està molt allunyada de M_s , es podrien necessitar esforços tan grans que induirien a la deformació plàstica i/o a la fractura de l'aliatge abans d'arribar a la nucleació de la martensita. D'altra banda, si la temperatura no és prou alta (només lleugerament per sobre de M_s), podria donar-se el cas que la martensita induïda per tensió no es retransformi en relaxar l'esforç extern a causa de la histèresi, amb la qual cosa quedaria el material deformat. Si més no, sempre podríem recuperar aquesta deformació escalfant el material per induir l'efecte memòria simple.

La principal diferència del comportament mecànic dels aliatges convencionals respecte dels pseudoelàstics en aplicar un esforç extern és que, mentre que la deformació recuperable dels primers està per sota del 0,5%, els segons arriben a un ordre de magnitud més elevat. La figura 1.5b mostra un exemple de les diferències en la gràfica tensió-deformació d'un acer comú i del NiTi, l'aliatge amb memòria de forma més emprat actualment. Aquesta deformació recuperable tan gran respecte als aliatges convencionals ha fet que, de vegades, aquest efecte es conegui per superelasticitat. La nomenclatura, però, és incorrecta, ja que en un material elàstic només hi ha una deformació reversible de la xarxa cristal·lina, mentre que en el cas de la pseudoelasticitat també hi ha involucrada una transformació de fase d'estat sòlid.

1.3.3.3. Doble efecte de memòria de forma

S'ha vist en l'apartat anterior que un aliatge amb memòria de forma pot recuperar la forma macroscòpica que tenia la fase matriu amb un simple escalfament. Generalment, aquest efecte no funciona en el sentit invers, és a dir, en refredar una altra vegada el material, aquest no torna de manera espontània a la forma que es va induir quan estava en la fase martensítica. Si l'aliatge pot recuperar automàticament part de la deformació residual que tenia en martensita, a part de tornar a la seva forma original en escalfar des de la fase de baixa temperatura, direm que el material experimenta el doble efecte memòria de forma (figura 1.4).

Al contrari de l'efecte de memòria simple, el doble efecte memòria de forma no és espontani, sinó que l'aliatge s'ha de sotmetre, prèviament, a un procediment d'ensinistrament. Els processos d'ensinistrament per obtenir aquest efecte més utilitzats són els que no impliquen difusió atòmica. D'aquests, els tres més comuns són els següents:

- Ensinistrament mitjançant l'efecte memòria de forma simple. Consisteix a repetir successivament cicles en els quals es deforma el material en martensita i s'escalfa a temperatures per damunt d' A_f .
- Ensinistrament mitjançant la transformació induïda per tensió. Es realitzen cicles successius de transformació induïda per tensió, partint de temperatures més elevades que A_f (cicles pseudoelàstics).
- Ensinistrament mitjançant ciclatge termomecànic. Aquest mètode és, en realitat, una combinació dels dos anteriors. Consisteix a aplicar un esforç extern constant, no tan gran que indueixi la martensita mitjançant tensió, i es realitza el ciclatge tèrmic de la mostra fins que la transformació i la retransformació tinguin lloc de manera completa.

En realitat, tots els procediments anteriors consisteixen en la repetició successiva de la transformació martensítica. Això introdueix i ordena defectes cristal·lins en la matriu que afavoreixen la nucleació de les variants de martensita adequades perquè la fase de baixa temperatura tingui la forma que s'ha induït repetidament. Posteriorment, en refredar sense cap esforç extern, aquests defectes promouen de manera espontània la creació d'aquestes variants en detriment de la resta d'orientacions alternatives que cristal·logràficament també són compatibles, i fan que el material adopti de manera automàtica la forma macroscòpica de baixa temperatura.

La figura 1.6 mostra un resum de les diferents configuracions i possibilitats en les configuracions possibles entre les diferents fases.

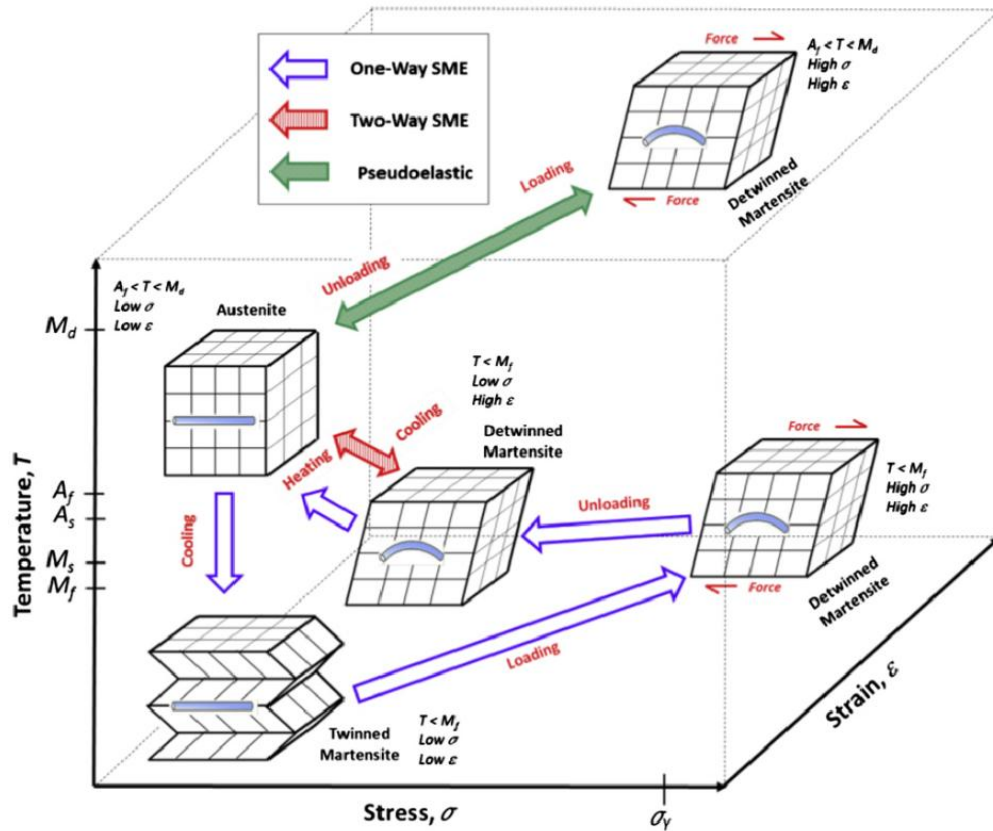


Figura 1.6. Resum de configuracions possibles amb memòria de forma (Mohd Jani et al., 2014)

1.3.4. Estructures cristal·lines dels aliatges amb memòria de forma amb base NiTi

En els aliatges amb memòria de forma amb base NiTi hi ha tres possibles camins en la transformació martensítica que fan necessari l'estudi de les diferents fases presents al llarg de la transformació. Si partim de la fase matriu o fase austenita (B2) es pot arribar a la fase martensita monoclínic (B19') directament o bé mitjançant una transformació intermèdia a través de la fase R o bé de la fase B19 (martensita ortoròmbica). A la figura 1.7 es poden veure els tres possibles camins de la transformació martensítica (Otsuka and Ren, 2005).

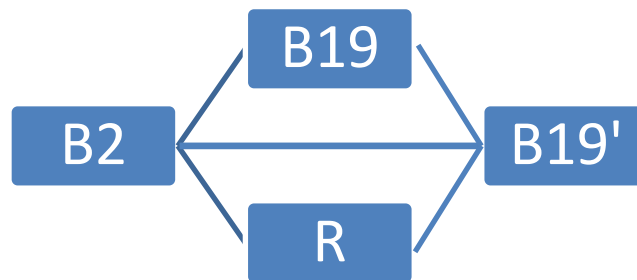


Figura 1.7. Esquema dels tres possibles camins de la transformació martensítica de la fase B2 a la fase B19'

1.3.4.1. Estructura cristal·lina de la fase martensita B19'

La fase martensita B19' té una estructura monoclínic, a la figura 1.8c es pot veure una representació de la cel·la. Aquesta fase ha estat estudiada per diferents grups i actualment la majoria d'estudis utilitzen els següents paràmetres trobats per Kudoh et al (Kudoh et al., 1985):

- Grup espacial: $P2_1/m$
- Paràmetres de cel·la: $a: 2,898\text{\AA}$, $b: 4,108\text{\AA}$, $c: 4,646\text{\AA}$, $\beta: 97,78^\circ$
- Posicions atòmiques (x; y; z): Ti (0,4176; $\frac{1}{4}$; 0,2164), Ni (0,0372; $\frac{1}{4}$; 0,6752)

1.3.4.2. Estructura cristal·lina de la fase austenita B2

La fase austenita B2 té una estructura cúbica centrada al cos (BCC), a la figura 1.8a es pot veure una representació de la cel·la. Aquesta estructura ha estat estudiada per diferents grups i actualment s'ha acordat utilitzar per la majoria d'investigadors els següents paràmetres trobats per Dwight et al (Dwight, 1959):

- Grup espacial: $Pm-3m$
- Paràmetres de cel·la: $a: 3,015\text{\AA}$
- Posicions atòmiques (x; y; z): Ni (0; 0; 0), Ti ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)

1.3.4.3. Estructura cristal·lina de la fase R

La fase R amb estructura trigonal, és bàsicament una distorsió romboïdal de la fase cúbica austenita (B2). Aquesta estructura només es dona en aliatges NiTi i sota diferents tractaments particulars com són: un gran treball en fred, un tractament tèrmic, un procés d'envelliment o un ciclatge termomecànic. En l'aliatge estudiat en aquesta tesi, aquesta fase no és present i no s'exposen els paràmetres de cel·la.

1.3.4.4. Estructura cristal·lina de la fase martensita B19

La fase martensita B19 té una estructura ortoròmbica, a la figura 1.8b es pot veure una representació de la cel·la. Aquesta fase, segons la literatura consultada (Otsuka and Ren, 2005), amb el percentatge de coure de l'aliatge estudiat no hauria de ser present, però tal i com s'exposarà posteriorment, s'ha trobat la fase B19 en provetes que han sofert una deformació plàstica per mitjà del ciclatge termomecànic. Per aquest motiu, a continuació s'exposen els paràmetres de la fase B19 (Potapov et al., 2003):

- Grup espacial: $Pmmb$
- Paràmetres de cel·la: $a: 2,919\text{\AA}$, $b: 4,288\text{\AA}$, $c: 4,500\text{\AA}$
- Posicions atòmiques (x; y; z): Ti ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$; 0,225), Ni (0; $\frac{1}{4}$; 0,698) 0,5, Cu (0; $\frac{1}{4}$; 0,698) 0,5

Per a l'aliatge d'estudi (NiTiCu) d'aquesta tesi el camí de transformació seguit és el directe ($B2 \leftrightarrow B19'$) o bé si hi ha una deformació plàstica severa es pot donar la transformació amb dues etapes ($B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow$

B19') tal i com s'exposarà posteriorment. A la figura 1.8 es pot veure la relació entre l'estructura de la fase B2 i la de les fases B19 i B19'.

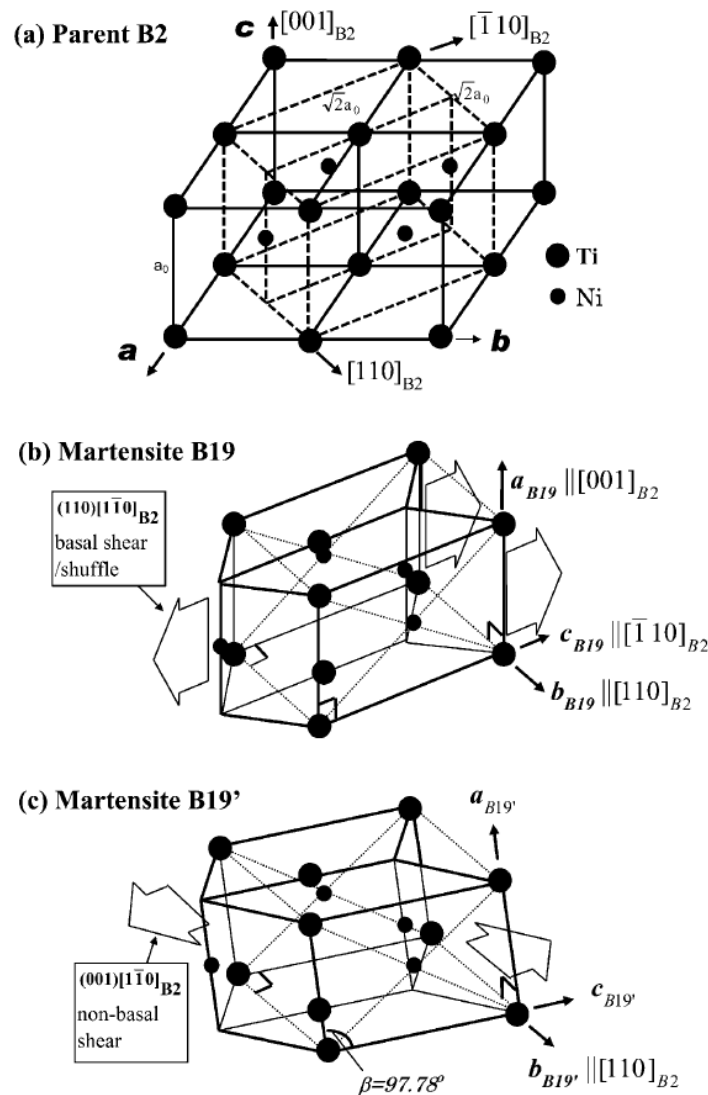


Figura 1.8. Relació entre les estructures cristal·lines de la fase mare B2 i les dues possibles estructures martensítiques B19 i B19': (a) estructura de la fase mare B2 (BCC) inserida sobre una cel·la (FCT); (b) estructura de la fase martensita ortoròmbica B19 creada per cisallament o barreja del pla basal $(110)_{B2}$ al llarg de la direcció $[1\bar{1}0]_{B2}$; (c) estructura de la fase martensita monoclinica B19', vista com a una estructura B19 amb cisallament per un pla no basal (001) i direcció $[1\bar{1}0]_{B2}$ (Otsuka and Ren, 2005)

1.3.5. Models constitutius dels aliatges amb memòria de forma

Per a la modelització del comportament dels aliatges amb memòria de forma, paral·lelament al desenvolupament dels SMA s'han realitzat diferents models constitutius que es poden classificar segons el punt de vista de l'estudi del comportament dels SMA: micromecànics, micro-macro mecànics i macromecànics. Els models macroscòpics són els que tenen una implementació numèrica més fàcil

perquè permeten obtenir els paràmetres necessaris mitjançant assaigs termomecànics on es mesura la tensió, temperatura i deformació.

Les principals diferències entre els diferents models constitutius són la formulació de l'evolució de la fracció de martensita al llarg de la transformació i les variants de martensita considerades. Així, hi ha models que consideren una evolució de la fracció de martensita amb una fórmula lineal, altres amb una funció exponencial i altres amb una funció cosenoïdal. Actualment encara no hi ha consens sobre quina és exactament la funció que descriu l'evolució de la fracció de martensita en les diferents transformacions. Per contra, la majoria de models ja tenen en compte les diferents variants de martensita i diferencien la martensita autoacomodada (multivariant) de la martensita induïda per tensió (monovariant o demaçada).

A la tesi de De la Flor (De la Flor, 2005), es varen analitzar quatre models constitutius, utilitzant una notació normalitzada per a la seva comparació i finalment es va proposar un model constitutiu propi. A la figura 1.9 es pot veure l'esquema del model proposat, l'equació [1] mostra la formulació utilitzada al model i la taula 1.1 mostra els paràmetres experimentals necessaris per a la validació experimental.

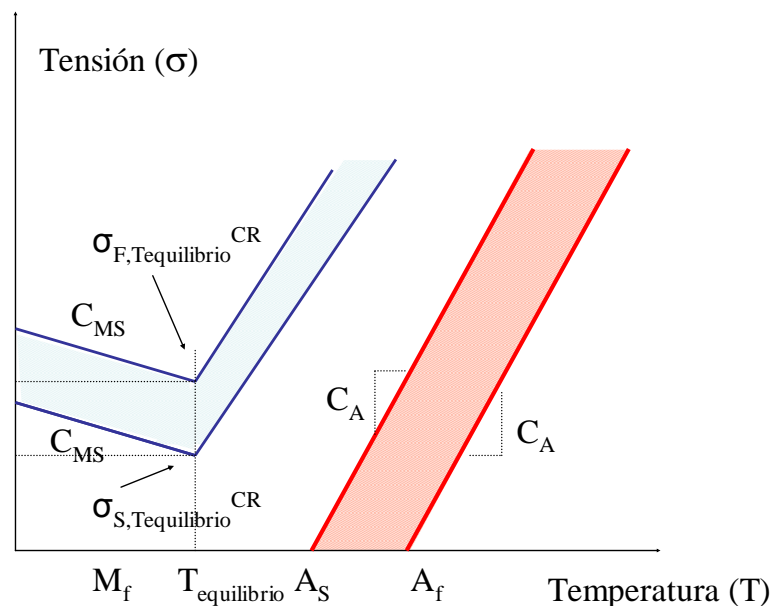


Figura 1.9. Esquema del model constitutiu proposat per De la Flor (De la Flor, 2005) on s'observa el comportament tensió-temperatura i les tensions crítiques.

On $\sigma_{S,T}^{CR}$ i $\sigma_{F,T}^{CR}$ són la tensió crítica d'inici i final de transformació a la $T_{equilibrio}$ respectivament i C_{MS} , C_R i C_A són els pendent obtinguts de la relació lineal entre la tensió i la temperatura.

$$\sigma = E_T(\xi) * \varepsilon - \varepsilon_{L,T} * E_T(\xi) * \xi_S + \theta(T - T_0) \quad \text{Eq [1]}$$

On σ és la tensió de Piola-Kirchhoff, T és la temperatura, T_0 és la temperatura de referència, ε la deformació de Green, ξ és la fracció total de martensita, ξ_S és la fracció de martensita monovariant

(demaclada), E_T és el mòdul elàstic, $\varepsilon_{L,T}$ és la màxima deformació recuperable i θ és el tensor termoelàstic (suposat constant amb la temperatura i amb la fracció de martensita).

Per a la validació experimental del model, De la flor va utilitzar els següents paràmetres característics:

M_f	M_s	A_s	A_f	ε_L	A_L	B_L	E_A	E_M
23,9 (°C)	44,6 (°C)	75 (°C)	82,5 (°C)	5 %	0,96	-0,08	76809 MPa	19566 MPa
C_A	C_M	C_{MS}	σ_S^{CR}	σ_F^{CR}	$T_{equilibri}$	E_{MS}		
3,95 MPa/°C	9,2 MPa/°C	-0,65 MPa/°C	72 MPa	89 MPa	50 (°C)	10500 MPa		

Taula 1.1. Paràmetres experimentals utilitzats en la validació del model constitutiu de De la Flor

Aquest model, igual que altres models constitutius presentats més recentment (Lagoudas et al., 2012; Marfia and Rizzoni, 2013; Paiva and Savi, 2006; Paiva et al., 2005; Zhou, 2012) permeten que la modelització del comportament dels SMA es pugui fer amb programes numèrics (recentment ja hi ha implementacions a bases de dades de programes d'elements finits que contemplen el comportament superelàstic dels SMA).

La principal limitació de l'aplicació dels models constitutius és que només es poden aplicar per aquells aliatges que estan totalment caracteritzats i se'n coneixen amb exactitud els paràmetres experimentals (que no canvien amb el ciclatge o bé se'n coneix la seva evolució). Com que encara hi ha moltes incerteses en la variació dels paràmetres experimentals que defineixen el comportament termomecànic de molts SMA, l'aplicació d'aquests models constitutius encara no ha tingut una gran implementació en la utilització dels SMA.

Per contra, es poden fer simplificacions del comportament mitjançant aproximacions lineals que permeten simular comportaments més simples (assaigs isotèrmics a tracció o bé assaigs a tensió constant amb ciclatge tèrmic) com per exemple, el d'un actuador amb unes condicions de treball determinades. En el capítol 3 es mostra una simplificació del comportament pel cas dels assaigs isotèrmics a tracció que permet comparar el comportament a una mateixa temperatura per diferents tractaments tèrmics i en el capítol 4 es presenta una simplificació del comportament al ciclatge tèrmic a tensió constatat que permet identificar les diferències entre el cicle inicial i el cicle estabilitzat pels diferents tractaments tèrmics.

1.3.6. Utilització dels aliatges amb memòria de forma

Per apreciar la importància dels aliatges amb memòria de forma, es pot explorar una revisió molt recent de l'estat de la qüestió dels SMA realitzada per Mohd et al. (Mohd Jani et al., 2014). En aquesta revisió s'explica l'evolució de la recerca i les aplicacions amb SMA, concretament es comenta que ja existeixen més de 20000 patents relacionades amb el camp dels SMA. Aquesta gran quantitat de patents dóna una

idea del gran potencial d'aquests aliatges, però tot i això encara hi ha elements que frenen la seva utilització de forma general, com ara, una falta de coneixement sobre la seva fatiga funcional (degradació amb el ciclatge) i la gran variabilitat de comportament amb petits canvis en la composició i producció (Welp and Breidert, 2004).

1.3.6.1. Avantatges d'utilització dels SMA

Hi ha diferents publicacions que demostren els avantatges de substituir actuadors convencionals, com ara els pneumàtics, hidràulics o bé motors elèctrics, per actuadors fets amb SMA (Hartl and Lagoudas, 2007; Reynaerts and Brussel, 1998), donades les seves característiques de reacció a estímuls externs, que permeten realitzar les mateixes accions de forma més econòmica i amb una reducció important de la complexitat i la mida (Butera, 2008; Leary et al., 2010). Per exemple, un dels SMA més utilitzats, el NiTi, és capaç de desenvolupar una energia de treball de 10 Jcm^{-3} (es pot veure una comparativa amb els valors per altres actuadors a la taula 1.2). Aquesta energia de treball és 25 vegades més gran que la que proporciona un motor elèctric i implica que té la capacitat d'aixecar més de 100 vegades el seu pes (Mertmann and Vergani, 2008). A més a més, uns altres avantatges dels actuadors fets amb SMA són la seva biocompatibilitat (Machado and Savi, 2003) i la seva alta resistència al desgast (Imbeni et al., 2003). A la taula 1.3, es mostra una comparació entre l'aliatge NiTi amb memòria de forma i altres actuadors (Lederle, 2002).

Tipus d'Actuador	Tensió (MPa)	Deformació (%)	Eficiència (%)	Màxima Freqüència (Hz)	Treball per Volum (J/cm^3)	Potència per Volum (W/cm^3)
NiTi SMA	200	10	3	3	10	30
Piezoceràmic	35	0,2	50	5000	0,035	175
Monocristall piezoelèctric	300	1,7	90	5800	2,55	15000
Múscul Humà	0,007–0,8	1–100	35	2–173	0,035	0,35
Hidràulic	20	50	80	4	5	20
Pneumàtic	0,7	50	90	20	0,175	3,5

Taula 1.2. Comparativa entre les propietats de diferents tipus d'actuadors (Lederle, 2002)

1.3.6.2. Limitacions d'utilització dels SMA

Les principals limitacions d'utilització dels SMA es deuen a la utilització de només una part de la deformació que és capaç d'utilitzar de forma repetitiva un actuador, la baixa freqüència d'ús, els problemes de control i precisió dels actuadors i la baixa eficiència energètica. De totes aquestes limitacions, la que limita en major magnitud l'aplicació en molts casos dels SMA és la baixa freqüència d'ús. Aquesta baixa freqüència està determinada per la limitació de temps en escalfar i refredar el material. A més a més, per poder augmentar la freqüència es realitza l'escalfament de l'element actiu mitjançant efecte Joule i això fa que es produeixin sobreescalfaments que degraden el material. Tot i

realitzar un escalfament ràpid, es segueix limitant la velocitat d'actuació per la velocitat de refredament, ja que aquesta està determinada per la capacitat de refredar el material. Per aquest motiu, la mida i la forma dels elements actius dels actuadors limiten el temps de resposta. Així els fils de menor diàmetre, es refreden més ràpid donada la seva menor relació àrea/volum (An et al., 2008). Per exemple, un actuador de NiTi amb condicions de refredament amb aire estàtic, s'aconsegueix escalfar amb un segon per efecte Joule, i la velocitat de refredament és de 0,3s per un diàmetre de 0,05mm i de 14s per un diàmetre de 0,51mm (Mohd Jani et al., 2014). Per tal d'augmentar la velocitat de refredament s'han analitzat diferents tècniques actives de refredament, com ara la utilització de diferents ambients (aire forçat i bany en diferents líquids amb circulació forçada) i dissipadors, sense aconseguir velocitats suficients per a poder implantar actuadors SMA en aplicacions amb una alta resposta en freqüència.

Un altre aspecte que limita la utilització dels SMA és la incertesa en el comportament termomecànic i la gran quantitat de variables que intervenen en la utilització d'un actuador SMA i que fa que la tria de les variables adequades de disseny, sigui un procés complex que fa desestimar aquesta opció enfront a altres solucions ja conegudes. Per resumir totes les variables que participen en el disseny d'un actuador SMA es mostra un esquema a la figura 1.10.

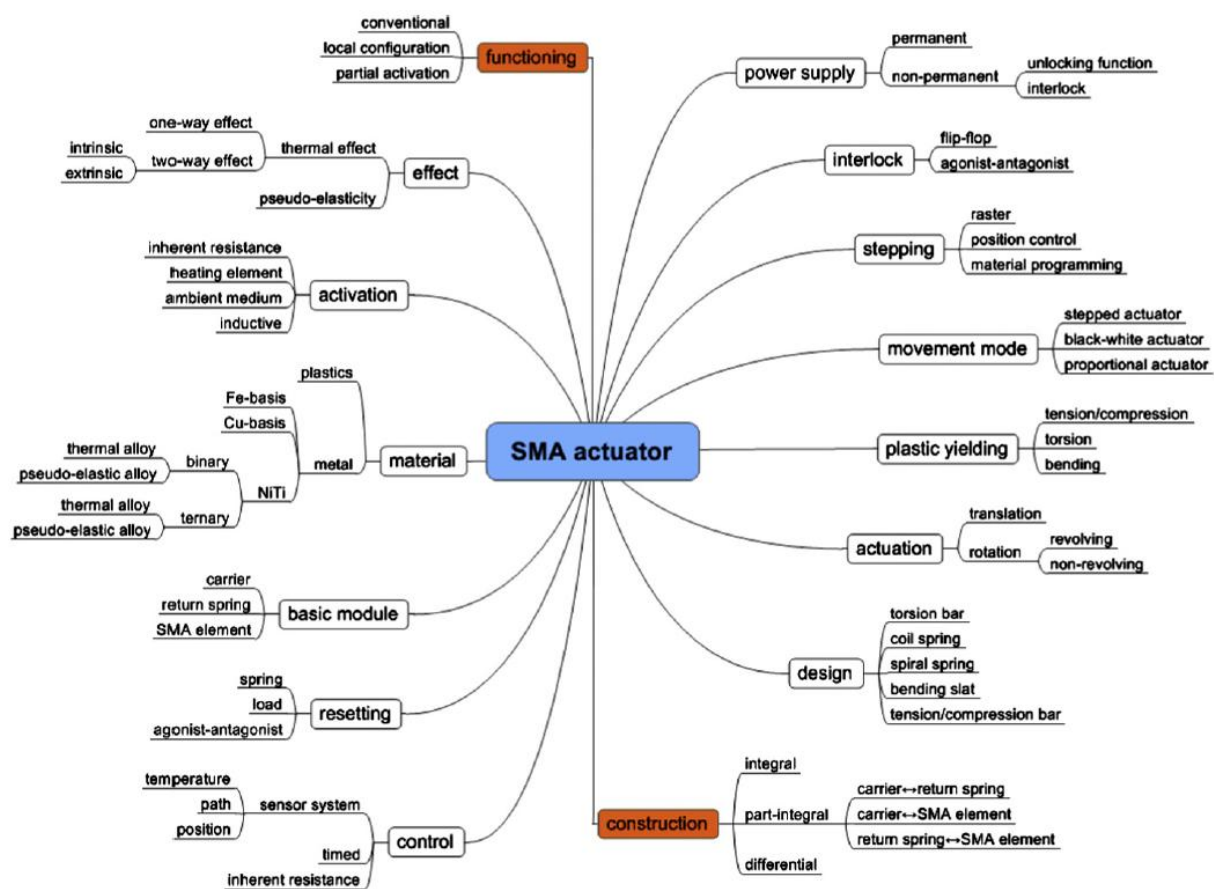


Figura 1.10. Variables a tenir en compte en el disseny d'un actuador SMA (Langbein, 2009)

1.3.6.3. Altres tipologies o famílies de materials amb memòria de forma

Tal i com s'ha comentat en la introducció, els SMA no són l'única família de materials inclosa dins els materials amb memòria de forma i per aquest motiu, en aquest apartat, es farà referència, encara que sigui de forma breu a altres tipologies o famílies de materials amb memòria de forma. Normalment les altres famílies estan categoritzades com a aliatges amb memòria de forma per altes temperatures de funcionament (HTSMA), aliatges magnètics amb memòria de forma (MSMA), aliatges amb memòria de forma amb forma de làmina (SMM) i els polímers amb memòria de forma (SMP).

Els HTSMA s'utilitzen quan les temperatures de treball superen els 100°C. Aquests aliatges són molt complexos i cars de fabricar donades les seves propietats mecàniques (baixa ductilitat i baixa resistència a la fatiga) i els seus components químics, els que s'han estudiat més, són els aliatges TiNiPd, TiNiPt, NiTiHf, NiTiZr i CuAlMnNi per a un rang de treball entre 100 i 300°C (Firstov et al., 2004).

Els MSMA, també coneguts com a aliatges ferromagnètics amb memòria de forma (FSMA), poden actuar a altes freqüències (fins a 1kHz) perquè l'energia d'actuació es transmet mitjançant un camp magnètic i no està afectat per la baixa transferència de calor. La velocitat de deformació dels FSMA es pot comparar amb els dels materials basats amb magnetostricció i amb els piezoelèctrics, però amb magnituds de deformació comparables als SMA, el que fa que siguin 32 vegades més grans que els materials amb magnetostricció. L'inconvenient, és una baixa rigidesa, per aquest motiu els FSMA estan pensats per aplicacions que requereixin grans desplaçaments amb baixes forces d'actuació (Tellinen et al., 2002).

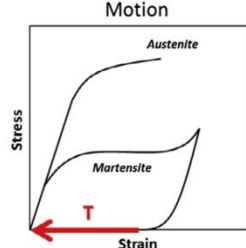
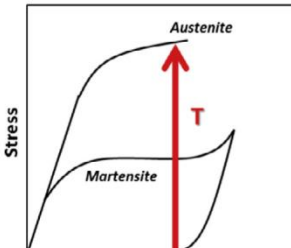
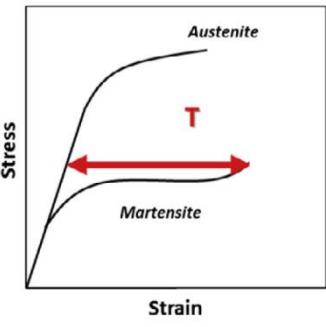
Els SMM han evolucionat junt amb la tecnologia de fabricació, per poder ésser dipositats directament sobre materials mecanitzats o bé directament com a làmines per esdevenir microactuadors. Aquests actuadors són especialment idonis per a aplicacions amb sistemes micro-electro-mecànics (MEMS). Les làmines de NiTi, han esdevingut l'actuador per excel·lència a escala micro, donades les característiques de força d'actuació descrites amb anterioritat i tenen com a limitació la baixa freqüència d'actuació, eficiència i el comportament no-lineal (Fu et al., 2004; Ishida et al., 2006; Zhang and Qiu, 2006).

Els SMP estan en plena expansió i estan considerats com a substitutius d'alguns SMA, com a avantatges tenen un cost més baix, una fabricació menys complexa, són biodegradables i es poden activar mitjançant altres elements com la llum. Actualment, només s'han utilitzat en teixits intel·ligents, com a elements autoreparadors, i en el camp mèdic per la seva biocompatibilitat. Com a limitacions tenen unes forces d'actuació baixes i una resposta més lenta d'actuació (Liu et al., 2007; Mather et al., 2009).

1.3.6.4. Aplicacions dels aliatges amb memòria de forma

Existeixen multitud d'aplicacions amb SMA i també hi ha moltes aplicacions on encara no s'han utilitzat SMA però segur que ho faran en un futur. Per avaluar la possibilitat de realitzar una aplicació amb SMA

s'ha de comprendre les diferents configuracions possibles que permeten els materials amb memòria de forma. En general, les aplicacions dels SMA es poden dividir en quatre categories segons la manera de treballar, aquestes categories es poden veure a continuació a la taula 1.3.

Categoria	Descripció	Exemples
Recuperació lliure	L'única funció de l'element és provocar moviment Principi de treball: S'aplica la càrrega i quan s'allibera, l'element manté la deformació fins que no s'escalfa per sobre de la temperatura de transformació, llavors recupera la deformació. Si es torna a refredar no es produeixen canvis macroscòpics.	NiTi eyeglass frames (TiFlex™, TITANFlex®) i filtre Simon IVC 
Recuperació restringida	No es permet recuperar la deformació imposada i en conseqüència es generen forces i tensions. Principi de treball: En no deixar recuperar la deformació imposada, quan s'escalfa per sobre de la temperatura de transformació es generen grans forces d'actuació	Acoblaments hidràulics, clips de subjecció i connectors: CryoFit™, Cryocon®, UniLok®, CryOlive®, CryoFlare®, CryoTact®, Permacouple®, Tinel Lock® and BetaFlex™ 
Actuador o generació de treball	Es realitza un moviment mentre es realitza una tensió que produeix treball (Actuador amb generació de força, control proporcional i doble efecte amb inicialització amb força externa) La majoria d'aplicacions amb SMA entren en aquesta categoria. Hi han tres possibles actuadors: Actuador de força: L'element realitza una força sobre un considerable rang de moviment, normalment de forma repetitiva Control Proporcional: Només s'utilitza una part de la deformació recuperable per controlar de forma precisa la posició d'un mecanisme, gràcies a que la transformació es realitza en una rang de temperatura i no pas en una única temperatura Doble efecte amb inicialització per una força externa: L'element provoca un moviment en contra d'una resistència externa i genera treball. Si s'ha realitzat un ensinistrament i s'ha obtingut doble memòria de forma es pot treballar sense la inicialització externa.	Actuadors elèctrics (VEASE™, SMart Clamp™), actuadors tèrmics (Memrysafe®, interruptors, actuadors per mecanismes de finestres, vàlvules), i motors tèrmics 
Superelasticitat o pseudoelasticitat	Per aplicacions isotèrmiques que permeten recuperar de forma immediata grans deformacions o bé fer una força de recuperació amb grans deformacions	Muntures d'ulleres, arcs per ortodòncia, anells per a sostenidors Mammelok®, i cables-guia

Taula 1.3. Classificació de les aplicacions dels SMA segons la manera de treballar (Duerig, 1991; Hodgson et al., 1990; Mohd Jani et al., 2014; Stoeckel, 1995)

Segons les diferents configuracions exposades a la taula 1.3, s'han realitzat diferents actuadors i motors amb SMA. A continuació es mostra una taula (taula 1.4) amb un recull dels principals actuadors i motors realitzats amb SMA on es pot identificar la descripció de l'actuador, l'any, l'inventor i la seva referència bibliogràfica.

ACTUADORS I MOTORS			
Descripció	Tipus	Any	Inventor/Investigador
Actuador autoregulat que interromp el moviment quan s'arriba a cert desplaçament. També protegeix l'actuador de danys per obstrucció o mal funcionament.	Lineal Autoregulat	1985	Morgan i Yaeger (Morgan and Yaeger, 1985)
Actuador amb múltiples cables SMA disposats al voltant d'un membre resistent (molla) per augmentar l'ample de banda.	Lineal	1986	Hosoda et al.] (Hosoda et al., 1986)
Dispositiu de tracció amb temperatura per a tancar portes automàticament després de la seva obertura.	Lineal	1987	Sampson (Sampson, 1986)
Actuador format per un fil SMA per fer girar controladament una secció aplicant diferents tensions selectives. Dirigít principalment per robòtica però amb usos més amplis.	Rotatiu	1987	Gabriel et al. (Gabriel et al., 1987)
Actuador consistent en dos tubs concèntrics SMA, sotmesos a torsió al llarg del seu eix longitudinal, amb els extrems restringits entre ells per proporcionar dues posicions estables i un suau moviment entre ambdós amb un escalfament uniforme.	Rotatiu. Bi-direccional	1992	Swenson (Swenson, 1992)
Sistema de micro-actuació capaç de moure's lliurement amb un desplaçament dins del rang de 1-500 µm	Lineal Plegable	1994	Komatsu et al. (Komatsu et al., 1994)
Invençió per incrementar la vida d'un actuador SMA mantenint una deformació en estat martensític inferior al 3%	Lineal/Rotatiu Control de deformació	1995	Thoma et al. (Thoma et al., 1995)
Sistema d'actuació per controlar múltiples elements SMA en una configuració de matriu que redueix les connexions elèctriques en un 50%	Sistema de control	1998	Mukerjee i Christian (Mukherjee and Christian, 1998)
Actuador lineal per desplaçar un objecte d'un punt a un altre per l'acció d'un ressort pla SMA subjectat per un extrem al dispositiu d'escalfament i en l'altre extrem a l'objecte.	Lineal	1999	Foss i Siebrecht (Foss and Siebrecht, 1999)
Actuador format per tires SMA (enrotllades en molles) i molles SMA que produeixen una força constant amb escalfament. Permet el gir en les agulles del rellotge o antihorari, en funció de quina molla s'activa	Rotatiu	2000	Weems (Weems, 2000)
Accionament rotatiu que pot proporcionar petites o grans quantitats de parell i és capaç d'operar en ambdues direccions utilitzant un sol membre SMA	Rotatiu	2000	Jacot et al. (Jacot et al., 2000)
Sistema d'accionament rotatiu que incorpora elements SMA per al seu ús en una càmera motoritzada	Rotatiu	2001	Williams (Williams, 2001)
Mètode de disseny d'un actuador SMA per millorar la vida de servei (més de 100 k cicles), amb limitació de la tensió de servei (100 MPa)	Millora de cicle de vida	2004	Homma (Homma, 2004)
Actuador amb dues posicions de treball estables que canvia entre aquestes posicions sobre activació seqüencial d'un element de SMA i mantingut fins el proper cicle d'activació	Biestable	2005	Biasiotto et al. (Biasiotto et al., 2005)
Accionament rotatiu format per un tub SMA sotmès a torsió connectat amb una molla superelàstica de retorn	Rotatiu	2006	Jacot et al. (Jacot et al., 2006)
Actuadors lineals i rotatius en combinació amb elements SMA per una cursa de gran recorregut amb una unitat compacta	Lineal i Rotatiu	2006, 2007	Gummin et al. (Gummin et al., 2010, 2007)
Conjunt per accionament amb diversos mecanismes de protecció i força variables per impartir moviment en un eix de sortida	Lineal	2006	Von Behrens (Von Behrens and Fairbanks, 2003)
Actuador lineal amb diversos membres SMA en forma tubular coaxial per proporcionar una extensió telescòpica	Lineal	2008	Yson et al. (Yson and Messenger, 2003)
Actuador amb element de tracció constituït per tres elements SMA, que es fixen a un element rotacional de tal manera que es gira en ambdues direccions	Rotatiu	2008	Garscha et al. (Garscha et al., 2008)
Actuador lineal SMA amb un cable SMA, amb dos cossos en moviment i dues fonts de retorn per al posicionat en un cilindre	Lineal	2009	Takahashi (Takahashi, 2009)
Actuador a torsió incorporant SMA i MSMA compòsits	Rotatiu	2010	Taya et al. (Taya et al., 2010b)

Disseny d'actuador lineal basat en compòsits MSMA (un electroimant híbrid i un imant permanent per activar una molla FSMA)	Lineal	2010	Taya et al. (Taya et al., 2010a)
Actuador de fil SMA fet per augmentar la càrrega aplicada	Lineal	2010	Butera (Butera, 2012)
Mecanisme de seguiment solar impulsat per un motor SMA	Lineal	2010	Altaii i Benjamin (Altaii and Thomas, 2010)
Mecanisme actuador amb elements lliscants i conducció tèrmica per millorar el temps de resposta	Lineal	2010	Yang (Yang, 2010)
Aparell i mètode per controlar la temperatura de transformació de fase d'un aliatge amb memòria de forma. Desenvolupat per Dynalloy i GM	Sistema de control	2013	Gao et al. (Gao et al., 2013)

Taula 1.4. Recull dels principals actuadors realitzats amb SMA on es pot identificar la descripció de l'actuador, l'any i l'inventor.

Tot i el recull d'actuadors implementats amb SMA descrits a la taula 1.4, molts d'ells només s'han utilitzat com a prototips i no s'han desenvolupat en el camp industrial. Tal i com s'ha comentat amb anterioritat les incerteses respecte al comportament termomecànic dels SMA ha fet que no s'hagin implantat a la indústria. Per reflectir les aplicacions que s'han industrialitzat, a continuació s'exposa la taula 1.5, on es pot veure un recull de les aplicacions industrials dels actuadors SMA

APLICACIONS INDUSTRIALS			
Descripció	Tipus	Any	Inventor/Investigador
Vàlvula lineal controlada per obrir i tancar mitjançant un fil SMA	Vàlvula	1990	Homma (Homma, 1990)
Vàlvula lineal comandada per un fil SMA, lleugera, econòmica i construïda amb les mínimes peces	Vàlvula	1993	Coffee (Coffee, 1993)
Vàlvula de control d'un fluid amb element SMA	Vàlvula	2001	Hines et al. (Hines et al., 2001)
Utiltatge per a premsa amb actuador SMA per a regular força tancament	Eina de premsat	2007	Morehead i Harrington (Morehead and Harrington, 2007)
Utiltatge matriu/punxó per generar diferents geometries amb canvi mitjançant elements SMA	Utiltatge conformat	2007	Browne et al. (Browne et al., 2007)
Vàlvula tèrmica per regular el pas d'un fluid mitjançant un actuador SMA.	Vàlvula	2008	Vasquez i Garrod (Vasquez and Garrod, 2008)
Vàlvula de regulació del flux de gas amb element SMA per variació de l'obertura del marc mitjançant rotació.	Vàlvula	2008	MacGregor et al. (MacGregor et al., 2008)
Ajust de l'alçada de l'agulla del canal calent en un sistema d'injecció de polímers amb element SMA	Vàlvula	2009	Jenko (Jenko, 2009)

Taula 1.5. Recull dels actuadors realitzats amb SMA amb aplicació industrial (Mohd Jani et al., 2014)

1.3.6.4.1. Futures aplicacions amb SMA

En el futur de les aplicacions dels SMA, es preveu que es dediquin a diferents àmbits, com:

- La recerca enfront a una caracterització més exacta del comportament termomecànic dels SMA per a tot el rang de temperatures, càrregues i deformacions. Aquesta caracterització permetrà realitzar models numèrics més complets i robusts que els actuals, de manera que es farà més fàcil la implementació dels SMA.
- La recerca de nous SMA que permetin ampliar-ne la seva utilització on actualment encara no es poden utilitzar, per exemple els SMA més prometedors són un aliatge de CuAlNi descobert per

TiNi Aerospace, que supera les propietats dels aliatges amb base NiTi (majors temperatures de treball, major estabilitat i menor histèresi) i un aliatge amb base fèrrica (NCATB) que demostra unes propietats superelàstiques superiors als de base NiTi (13,5% de deformació i tensió de trencament de 1200 MPa).

- Aplicacions on les propietats dels SMA es combinin amb les propietats d'un material estructural que en permetin millorar les propietats. Actualment ja s'està fent recerca amb combinacions de SMA inserits a l'interior de materials estructurals, com ara resines epoxi amb material de reforç o bé formigó, però encara s'està en una fase de desenvolupament i es preveu que es seguirà avançant en aquest tipus d'aplicacions.
- Divulgació de les propietats dels SMA per a què s'estengui el coneixement i es puguin utilitzar en mercats on fins ara no s'han utilitzat. Fins ara s'ha realitzat molta recerca en el camp metal·lúrgic, però encara falta recerca en la caracterització mecànica i sobretot una ordenació de la informació, ja que es pot trobar molta informació al voltant dels SMA, però aquesta està massa dispersa i no arriba als enginyers de disseny, que són qui finalment les ha de conèixer per que s'implementi el seu ús.

1.3.7. Aliatge amb memòria de forma NiTiCu

Tal i com s'ha comentat en els paràgrafs anteriors, hi ha una gran varietat de SMA, però cadascun té unes propietats diferents. Per això, en la primera fase d'aquesta tesi es va fer la selecció del material més adequat per a fer una caracterització mecànica d'un SMA amb efecte de memòria de forma que tingués unes propietats adequades com a actuator. Entre totes les famílies de SMA, la que s'ha estès més per les millors característiques com a policristal·lins en el camp dels actuadors són l'aliatge binari NiTi o bé un aliatge ternari format per NiTi i un tercer element que en modifiqui algunes propietats.

La primera dificultat en l'estudi dels SMA rau en què tot i que hi ha moltes publicacions sobre diferents composicions, tractaments tèrmics i grau de treball en fred dels aliatges amb base NiTi, la majoria d'estudis parteixen des de la foneria del material de partida. Per aquest motiu, tot i ser un camp de coneixement on hi ha molta recerca feta, encara hi ha massa variabilitat entre els estudis a causa de la no uniformitat de l'aliatge inicial. Diferents estudis demostren que només en funció del procés de formació del lingot inicial, ja poden canviar totes les propietats del material. Les petites diferències que es produeixen en funció del forn i el gresol utilitzat, ja modifiquen la quantitat de carburs i partícules que hi ha en l'aliatge i així en modifiquen les seves propietats (Karbido et al., 2011; Shabalovskaya et al., 2008). Aquesta gran variabilitat és un gran problema en la caracterització dels SMA, perquè fa molt difícil la comparació entre diferents estudis. Com a conseqüència d'aquesta evolució del coneixement al voltant dels SMA amb la generació del material com a punt de partida, ha fet que sigui una indústria molt

tancada en sí mateixa. Per exemple, no hi ha massa fabricants de SMA i els pocs que hi ha, només ofereixen SMA amb determinades composicions químiques, tractaments tèrmics i geometries que estan pensades per ser utilitzades directament com a actuador (fil molt prim de menys de 0,5mm de diàmetre). Finalment, també cal afegir que a causa del cost de les matèries primeres i que el procés de fabricació no està estandarditzat, el cost de producció és molt elevat i això fa que sigui més complex d'adquirir per a la recerca.

Per tal de fer la selecció de l'aliatge adequat, es va fer una valoració dels aliatges existents i les avantatges i desavantatges. Gràcies a l'experiència desenvolupada al grup de recerca on s'ha realitzat la tesi, ja es coneixia que l'aliatge binari NiTi no era el millor candidat per a realitzar la caracterització, ja que l'aliatge NiTi està sotmès a una gran variabilitat que el fa més inestable en el comportament termomecànic i més complex de caracteritzar. Algunes de les dificultats que generen són el canvi de comportament amb el ciclatge tèrmic i la possible presència d'una fase intermèdia (denominada fase R) entre la fase austenita i martensita. Aquesta fase R modifica el comportament termomecànic i fa més complexa la caracterització del material.

Una vegada exclòs l'aliatge binari NiTi, es va passar a l'estudi dels diferents aliatges ternaris NiTi-X, on X és un tercer element que modifica les propietats de l'aliatge binari NiTi. Per exemple, els SMA NiTiNb, són coneguts per augmentar la histèresi i els NiTiCu per millorar el comportament per a actuadors, concretament, els aliatges NiTiCu, ofereixen els següents avantatges enfront la resta de SMA: baixa fatiga funcional, major deformació recuperada, millor estabilitat de temperatures de transformació i menor rang d'histèresi (Otsuka and Wayman, 1998). En la figura 1.11 es pot veure la diferència de comportament tensió-deformació per als tres aliatges comentats.

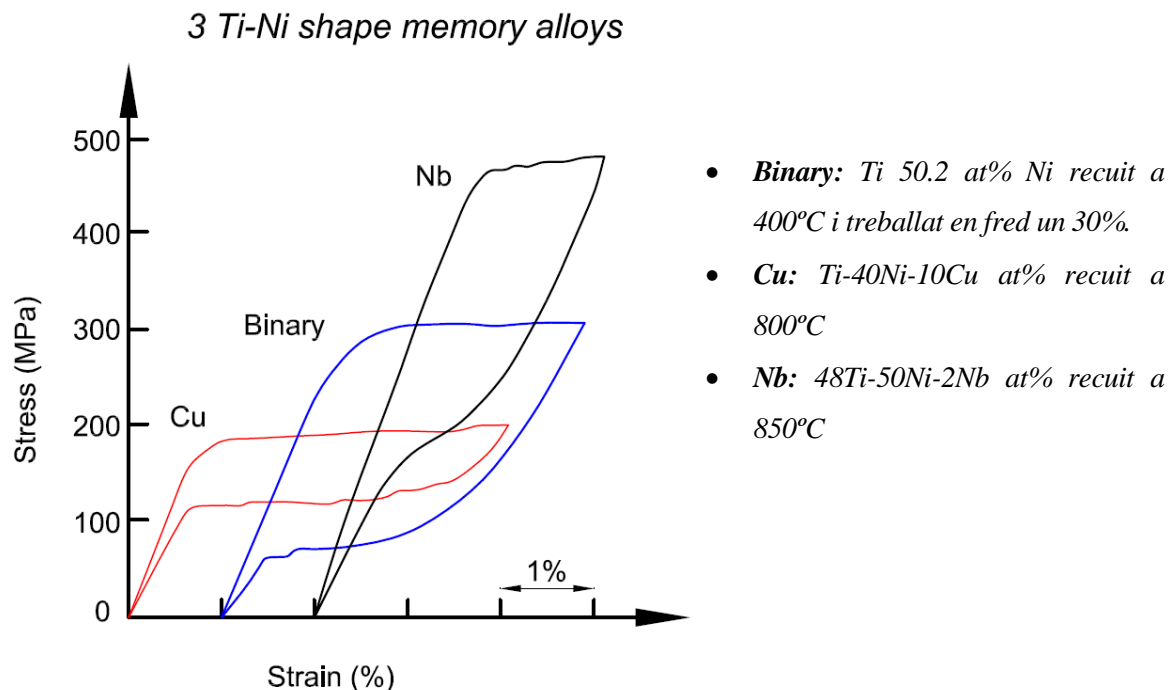


Figura 1.11. Gràfic comparatiu d'histèresi amb diferents SMA (Adaptada de (Otsuka and Wayman, 1998))

Tot i els avantatges genèrics anomenats anteriorment per als aliatges NiTiCu, també s'ha de dir que són funció del percentatge de Cu (que substitueix el Níquel). Els aliatges NiTiCu en funció dels percentatges de coure tenen diferents comportaments, concretament, canvien la transformació martensítica (Nam et al., 1990). A partir del 3% de Cu ja milloren les propietats dels aliatges NiTiCu, enfront del NiTi. Amb l'augment del % de Cu es pot disminuir la histèresi, però a partir del 7,5% canvia la transformació martensítica i enlloc de produir-se una transformació directa entre austenita (B2) amb estructura cúbica i martensita (B19') amb estructura monoclínic, es realitza una transformació amb dues etapes, primer una d'austenita (B2) a martensita (B19) amb estructura ortoròmbica i després de martensita (B19) a martensita (B19') (Nespoli, 2011; Otsuka and Ren, 2005). Aquesta transformació amb dues etapes, no és desitjable amb actuadors perquè és més complexa la caracterització i afegeix variabilitat, ja que pot canviar en funció del grau de treball en fred, el tractament tèrmic o bé amb el ciclatge termomecànic.

Després de tots els motius comentats anteriorment l'aliatge comercial candidat per a la caracterització mecànica va ser el NiTiCu, amb un 50% de titani, un 45% de níquel i un 5% atòmic de coure. També cal comentar que des de la composició química de l'aliatge, el nom abreujat més correcte seria TiNiCu, però a causa de la popularitat del nom NiTiCu derivat del NiTi, s'ha escollit el mantenir el nom NiTiCu per a la major comunitat de resultats amb altres investigadors que també mantenen la denominació NiTiCu. El mateix efecte passa en els aliatges NiTi on el percentatge de Ti és superior al del níquel, que mantenen la denominació NiTi i alguns investigadors afegeixen Ti-rich (ric en titani).

Per a la cerca de l'aliatge Ti44,6Ni5Cu (at%) es varen explorar diferents fabricants i en el moment que es va realitzar la cerca, al 2010, cap fabricant europeu ens podia proporcionar el material i només es va trobar un sol distribuïdor que ens proporcionés el mateix material en forma de fil i en tubs. El proveïdor va ser Saite Metal Materials Xi'an Co., LTD, que ens va processar expressament un lingot amb el que es va fabricar la quantitat suficient de fil i tubs per a realitzar la caracterització.

1.3.8. Tècniques de caracterització

1.3.8.1. Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

En la transformació de fase martensítica, es produeix un canvi de fase en estat sòlid i aquest canvi de fase es pot detectar per l'energia calorífica absorbida o cedida. A més a més, en ser una transformació de primer ordre, també es pot mesurar el canvi d'entalpia associada a la transformació de fase. Per aquests motius la caracterització mitjançant tècniques calorimètriques i més concretament amb la tècnica de la calorimetria diferencial de rastreig (en endavant DSC) és útil en la caracterització de l'aliatge NiTiCu.

El DSC és una tècnica que mesura el canvi de capacitat calorífica d'una mostra, seguint l'evolució del flux de calor intercanviat entre la mostra i el sistema detector del calorímetre en funció de la temperatura, mentre s'està produint un escalfament o refredament en la mostra. La detecció es realitza mitjançant un muntatge diferencial entre la mostra i una referència inerta.

La caracterització de la transformació martensítica dels SMA mitjançant el DSC s'ha utilitzat àmpliament per la comunitat científica i ha permès avançar en la caracterització de les temperatures de transformació, la histèresi, la fracció de martensita transformada, la influència de la velocitat d'escalfament i refredament en la transformació, així com l'anàlisi de l'energia dissipada en cada cicle (Bradley et al., 1996; Chang and Wu, 2008; Khalil-Allafi and Amin-Ahmadi, 2009; Nespoli et al., 2015; Nurveren et al., 2008; Wu et al., 2005; Ziółkowski, 2012).

1.3.8.1.1. La transformació martensítica al DSC

A partir de les dades obtingudes al DSC es pot calcular el canvi d'entropia de la transformació mitjançant l'equació [2]. Aquest càlcul és vàlid ja que la transformació martensítica és una transformació de 1r ordre

$$\Delta S(T) = \int_{inici}^T \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT^{-1}}{dt} \right| \frac{1}{T} dT \quad \text{Eq [2]}$$

On Q és el calor intercanviat en la transformació i $\left| \frac{dT}{dt} \right|$ la velocitat d'escalfament i refredament. Al mateix temps, aplicant la hipòtesi que $\Delta S(T)$ és proporcional a la quantitat de material transformat $x(T)$,

l'equació [3], permet calcular la fracció de material transformat i poder veure l'evolució de la transformació entre les temperatures de transició en el cas que no hi hagin irreversibilitats.

$$x(T) = \frac{1}{\Delta S_{total}} \int_{inici}^T \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT^{-1}}{dt} \right| \frac{1}{T} dT \quad \text{Eq [3]}$$

On ΔS_{total} és el canvi d'entropia associat a tota la transformació, definida per l'equació [4]

$$\Delta S_{total} = \int_{inici}^{final} \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT^{-1}}{dt} \right| \frac{1}{T} dT \quad \text{Eq [4]}$$

Com que en les transformacions martensítics termoelàstiques les irreversibilitats són molt petites, l'equació [3] dóna un resultat aproximat força correcte. També es pot utilitzar l'equació [3] per analitzar la histèresi de la transformació i trobar les temperatures de transformació directa i inversa. Per trobar les temperatures de transformació mitjançant el senyal del DSC s'ha d'escollir un mètode entre els utilitzats per la comunitat científica. A la figura 1.12 es poden veure els diferents mètodes utilitzats per extreure les temperatures de transformació a partir del senyal del DSC.

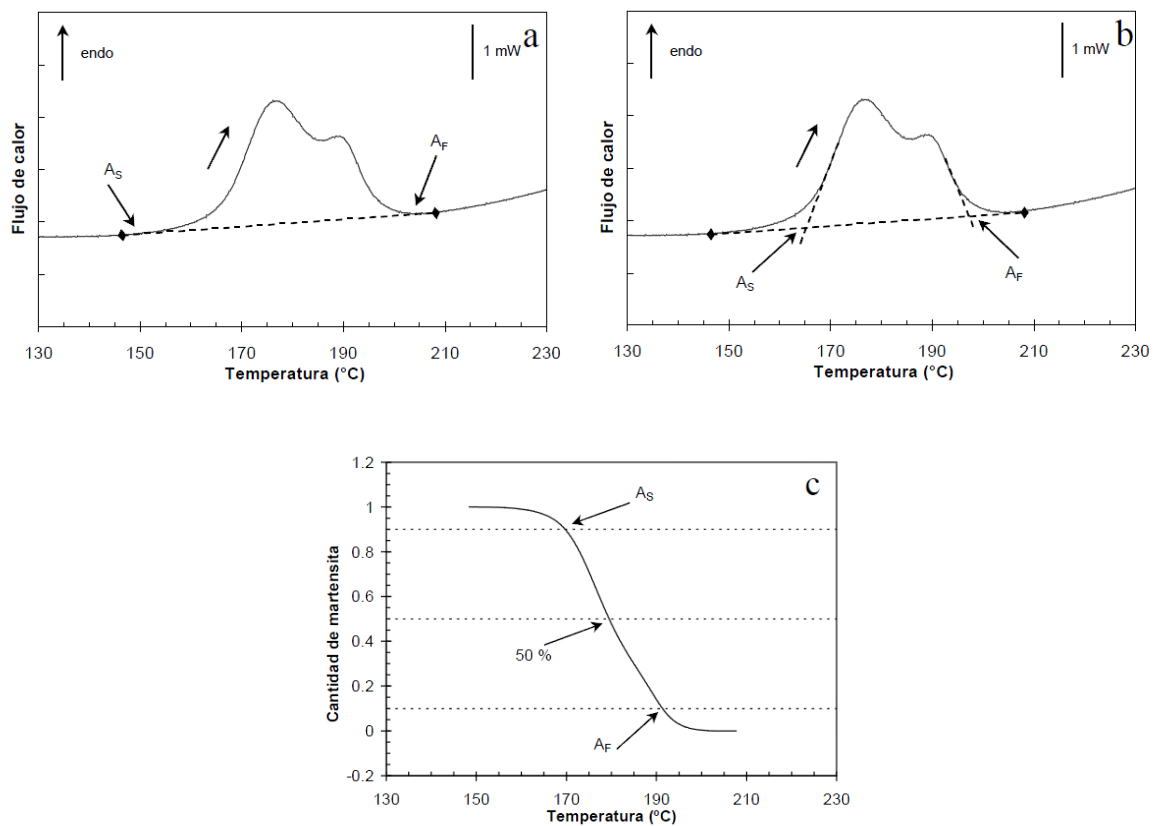


Figura 1.12. Mètodes utilitzats per extreure les temperatures de transformació. a) per separació de la línia base, b) per l'encreuament de les tangents de la línia base amb el màxim pendent del pic de calor i c) a partir d'un determinat percentatge fix de la fracció transformatada (Santamarta, 2001).

Per a l'obtenció de les temperatures de transformació s'ha utilitzat el mètode de la intersecció de les tangents (figura 1.12b), ja que és el que dona uns resultats més propers a les temperatures on s'observen els efectes macroscòpics de la transformació.

En aquest apartat s'ha realitzat la hipòtesi que l'entropia és proporcional a la quantitat de material transformat, però també es podia haver utilitzat l'entalpia enlloc de l'entropia, perquè els pics són estrets i per tant la transformació es realitza en un rang petit de temperatura.

1.3.8.2. *Mesura del canvi de resistivitat*

La caracterització de la transformació martensítica dels SMA mitjançant la mesura del canvi de resistivitat del material s'ha utilitzat àmpliament per la comunitat científica. Part dels resultats que s'obtenen són similars als del DSC, perquè permet obtenir les temperatures de transformació, la histèresi, la fracció de martensita transformada i la influència de la velocitat d'escalfament i refredament en la transformació (Carballo et al., 1995; Cui et al., 2010; Fabregat-Sanjuan et al., 2013; Faulkner et al., 2000; Urbina Pons, 2011; Wu et al., 1999).

Però l'avantatge de la mesura del canvi de resistivitat és que es pot fer directament sobre la proveta i amb càrrega, per tant, a la mesura del canvi de resistivitat, no hi ha afectacions per la preparació de la mostra com sí que passa al DSC. El fet de poder realitzar la mesura directament sobre la proveta, permet avaluar també la transformació amb càrrega, el que implica que es pot avaluar la transformació induïda per temperatura com al DSC, però a més a més, es pot avaluar la transformació induïda per tensió (Colombo, 2006; De Araújo et al., 2001; Kotil, 2003; López Cuéllar et al., 2004; Novák et al., 2008). El fet de poder avaluar els canvis de resistència directament a la proveta, també permet que es pugui estudiar l'efecte del tractament tèrmic (Pittaccio and Garavaglia, 2014) a la microestructura.

Tot i els avantatges comentats, també hi ha limitacions que afecten aquesta tècnica. Una de les majors limitacions és la dificultat de mesurar el canvi de resistivitat quan la proveta mostra una resistència elèctrica massa baixa i per tant els canvis a mesurar són molt petits. Per mesurar el canvi de resistència elèctrica entre dos punts de la proveta s'utilitza un òhmmetre (normalment amb configuració de 4 fils) que permet obtenir una resolució d'1 $\mu\Omega$. Aquesta limitació no és excessivament important en provetes amb forma de fil, ja que per diàmetres inferiors o iguals a 1mm, el canvi és suficient per apreciar el canvi de resistència amb longituds de mesures relativament petites (superiors a 100mm). Un altre inconvenient de la tècnica és que el valor de la resistència elèctrica mesurada depèn de la connexió elèctrica amb la proveta i aquesta es pot veure modificada al llarg del temps de mesura pels moviments de la proveta. Com a últim inconvenient, també s'ha de tenir en compte que si es vol mesurar la deformació amb un extensòmetre al mateix temps que es mesura la resistència elèctrica s'han d'aïllar elèctricament els contactes de l'extensòmetre amb la proveta.

A continuació es mostra un exemple (figura 1.13) de les dades extretes de la mesura de la resistència elèctrica en un cicle tèrmic i un exemple de com s'han obtingut les temperatures de transformació mitjançant el mètode de les tangents.

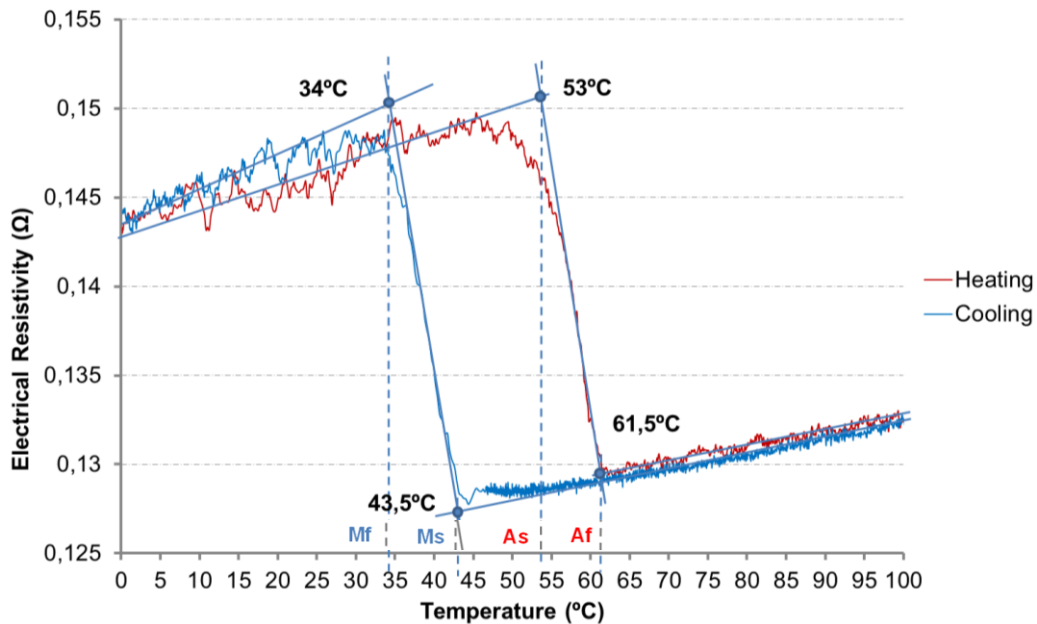


Figura 1.13. Exemple de mesura del canvi de resistència elèctrica amb el ciclatge tèrmic i obtenció de les temperatures de transformació.

1.3.8.2.1. La transformació martensítica amb el canvi de resistivitat

Sense entrar en l'avaluació de la transformació martensítica, el canvi de resistència elèctrica per a fils de materials metàl·lics convencionals, es pot avaluar a partir de l'equació [5], on ρ és la resistivitat del material, L la longitud i A_{st} l'àrea de la secció transversal.

$$R = \frac{\rho L}{A_{st}} \quad \text{Eq [5]}$$

Si es genera un increment de longitud ΔL , que provoca al mateix temps una reducció de l'àrea A , l'equació [6] presenta la variació relativa de la resistència $\frac{\Delta R}{R}$.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta A_{st}}{A_{st}} \quad \text{Eq [6]}$$

on

$$\frac{\Delta A_{st}}{A_{st}} = 2 \frac{\Delta D}{D} = -2v \frac{\Delta L}{L} = -2v\varepsilon \quad \text{Eq [7]}$$

On D és el diàmetre del fil, ν és el coeficient de Poisson i ε és la deformació. I unint les dues últimes equacions s'obté:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + (1 + 2\nu)\varepsilon \quad \text{Eq [8]}$$

On es pot relacionar la variació de resistència elèctrica amb la deformació per a materials on el canvi de resistivitat no sigui significatiu. Per contra en els SMA, el canvi de resistivitat s'ha de tenir en compte i es produeix amb la transformació martensítica. Per modelitzar el canvi de resistivitat amb la transformació es poden utilitzar les següents equacions:

$$\rho(T, \varepsilon, \sigma) = \xi_A(T, \varepsilon, \sigma)\rho_A(T) + \xi_M(T, \varepsilon, \sigma)\rho_M(T) \quad \text{Eq [9]}$$

$$\xi_A(T, \varepsilon, \sigma) + \xi_M(T, \varepsilon, \sigma) = 1 \quad \text{Eq [10]}$$

On, T és la temperatura, ξ_A és la fracció d'austenita, ξ_M és la fracció de martensita i σ és la tensió. Finalment, si igualement genèricament $\xi_M = \xi$, s'obté l'equació [11] que permet modelitzar el canvi de resistivitat i per tant, la variació de resistència elèctrica.

$$\rho(T, \varepsilon, \sigma) = (1 - \xi(T, \varepsilon, \sigma))\rho_A(T) + \xi(T, \varepsilon, \sigma)\rho_M(T) \quad \text{Eq [11]}$$

Per aplicar l'equació [11], fa falta utilitzar un model constitutiu de SMA, com el desenvolupat per Silvia De la Flor (De la Flor et al., 2006) (equació [12]) que modelitza la transformació martensítica i divideix la fracció la martensita en martensita termoelàstica i la martensita induïda per tensió.

$$\sigma = E_T(\xi)\varepsilon - \varepsilon_{L,T}E_T(\xi)\xi_S + \Theta(T - T_0) \quad \text{Eq [12]}$$

On, σ és la tensió, T la temperatura, T_0 la temperatura de referència, ε la deformació, ξ la fracció total de martensita, ξ_S la fracció de martensita induïda per tensió, E_T el mòdul elàstic en funció de la temperatura, $\varepsilon_{L,T}$ la deformació recuperada en funció de la temperatura i Θ és el tensor termoelàstic.

Aquesta modelització de la resistivitat amb un model constitutiu, és complexa i només s'utilitza en aplicacions de control d'actuadors, on és necessari conèixer els canvi de resistivitat per controlar l'escalfament elèctric per efecte Joule de l'actuador (Cui et al., 2010).

1.3.8.3. Microscòpia

La caracterització per microscòpia òptica dels SMA en els aliatges CuZnAl era una tècnica utilitzada donada la seva fàcil implementació. En aquest tipus d'aliatges l'atac químic de la superfície per revelar les fronteres de gra era resolutiu i junt amb una mida de gra gran (amb mides superiors a desenes o centenes de micres) feia més fàcil l'observació de la microestructura i inclús evident la transformació d'austenita a martensita induïda per tensió (es pot observar una imatge d'aquest fenomen en la figura 1.2 de l'apartat 1.3.3). Per contra, en els aliatges NiTi, és molt més difícil revelar l'estructura amb un atac

químic i un cop revelada poder apreciar els canvis microestructurals per la mida de gra (de l'ordre de desenes de nanòmetres o inferiors) en fils.

Tot i aquestes dificultats Miyazaki et al. varen aconseguir estudiar la cristal·lografia i el comportament mecànic d'un monocristall de NiTi amb observació per microscòpia òptica (Miyazaki et al., 1981). En aquestes observacions es va investigar la morfologia de la transformació a martensita multivariant i la transformació sota càrrega a martensita orientada. Posteriorment, es varen analitzar els efectes de la temperatura i la deformació amb NiTi policristal·lí (Miyazaki et al., 1989a, 1989b, 1983), així com els efectes del ciclatge termomecànic (Miyazaki et al., 1986). L'anàlisi del ciclatge termomecànic per microscòpia òptica va revelar l'evidència de martensita residual en zones properes a les fronteres de gra.

També s'han realitzat diferents estudis amb observació microscòpica de NiTi policristal·lí mitjançant la microscòpia electrònica (SEM i TEM). Per exemple, Jiang et al. varen estudiar la transformació de martensita induïda per tensió i la deformació plàstica mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM) (Jiang et al., 1997). Zheng et al també varen estudiar per TEM la microestructura de NiTi conformat en fred (Zheng et al., 2000) i Liu et al. varen estudiar l'anisotropia a causa dels efectes de la textura en NiTi conformat en fred (Liu et al., 1999b), observant les diferències en la resposta tensió-deformació per les direccions longitudinal i transversal mitjançant TEM, i al mateix temps identificant les diferències en la martensita demaçada i la densitat de dislocacions.

De forma simultània amb els anteriors, també es varen presentar resultats sobre l'observació macroscòpica mentre es realitzava un assaig tensió-deformació (Shaw and Kyriakides, 1997a, 1997b, 1995). En aquests estudis es varen utilitzar amb una càmera estàndard i una càmera tèrmica per capturar la macro-transformació del material mentre es realitzaven assaigs a diferents velocitats de deformació i sota diferents condicions de transmissió de calor. Les imatges de la superfície de la proveta utilitzaven la capa d'òxid formada de forma natural, com a indicador de la transformació, i es varen apreciar les bandes de deformació i el seu creixement mentre es realitzava la càrrega. La càmera tèrmica utilitzada va mostrar l'evidència del flux de calor latent en la transformació. Treballs posteriors (Iadicola and Shaw, 2002; Shaw and Kyriakides, 1997b) varen examinar els efectes del ciclatge en el comportament macro de les bandes de transformació i l'evolució del front de deformació mentre es realitzava la càrrega. Els resultants varen mostrar un gran dependència amb les característiques geomètriques de les provetes.

Brinson et al. varen realitzar un treball similar a Shaw et al., en un primer pas varen treballar amb aliatges de base coure policristal·lins i amb monocristalls CuAlNi (Brinson et al., 2002). Posteriorment varen estudiar NiTi policristal·lí (Brinson et al., 2004). En aquests estudis es varen combinar tècniques a nivell microscòpic amb tècniques macroscòpiques, amb l'objectiu d'investigar la correlació entre la microestructura dels grans i les diferents variants, amb la resposta macromecànica del material. Els experiments es varen realitzar amb càrrega uniaxial amb mesura de la càrrega i la deformació global, a

més a més de mesurar la transformació en la superfície amb una càmera digital (veure figura 1.14) i observar els canvis microestructurals amb un microscopi òptic (veure figura 1.15). Amb aquesta configuració varen poder observar la microestructura al nivell de la variant del pla d'hàbit mentre de forma simultània s'obtenien les dades macroscòpiques de la transformació amb les imatges de la superfície i les dades de tensió-deformació. Els resultats, de forma similar a Miyazaki, varen mostrar una relació entre la formació de variants i un comportament macroscòpic amb bandes de Lüders (Sittner et al., 2005; Tan et al., 2004), al mateix temps que es varen detectar deformacions permanents localitzades i efectes en la velocitat de deformació.

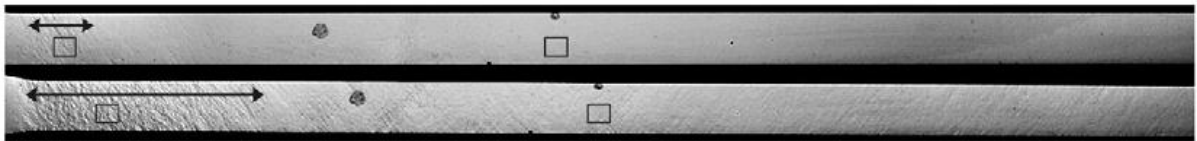


Figura 1.14. Macro fotografies capturades d'una proveta NiTi de 3mm d'ample amb un assaig realitzat a una velocitat de $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La imatge superior està capturada en un 1% de deformació i la imatge inferior amb un 2,5% de deformació. Els quadrats marquen les zones analitzades en la figura 1.15 (Brinson et al., 2004).

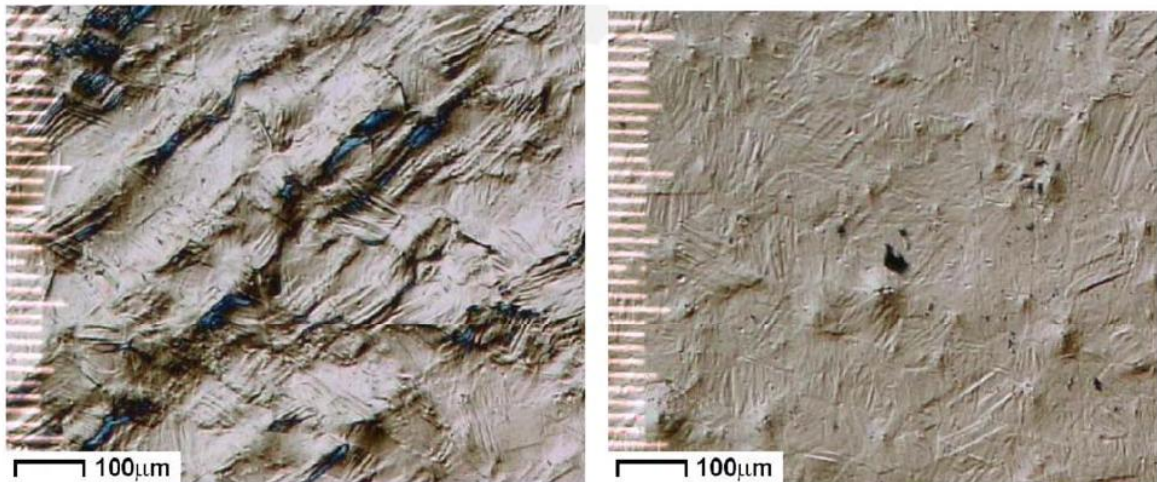


Figura 1.15. Micrografies de la transformació en diferents parts de la proveta superior de la figura 1.14 (1% de deformació) on es pot apreciar l'avanç del front de transformació. La imatge de l'esquerra està feta en la banda de transformació i la imatge de la dreta al centre de la proveta (Brinson et al., 2004).

Tots aquests resultats estan fets amb provetes que varen estar tractades amb un tractament tèrmic a 750°C durant una hora amb posterior refredament amb aigua, i tractades amb un segon tractament tèrmic a 525°C durant 8 min amb refredament ràpid en aigua. Entremig d'aquests tractaments no hi ha cap tipus de conformat en fred per tenir una mida de gra gran (entre 60 i 70 µm en fase austenita) i una estructura austenítica a temperatura ambient ($A_f = -13^\circ\text{C}$) que permeten observar la transformació d'austenita a martensita demaçada amb assajos isotèrmics a temperatura ambient.

1.3.8.4. Assaigs termomecànics

En la caracterització dels SMA, els assaigs termomecànics són bàsics per a la caracterització del comportament tensió-deformació-temperatura. Però s'ha de tenir en compte que aquests assaigs no es poden fer amb la mateixa configuració que amb metalls ordinaris, i per aquest motiu a continuació es mostren algunes consideracions respecte a l'assaig termomecànic dels SMA.

Un cop realitzats uns assajos previs de caracterització de les temperatures de transformació sense càrrega (mitjançant DSC o resistivitat) s'ha d'escollir les temperatures per a realitzar els assaigs tensió-deformació, ja que assaigs a una o dues temperatures com en metalls ordinaris no són suficients per caracteritzar el comportament tensió-deformació a causa de l'extrema sensibilitat dels SMA a la temperatura.

Dintre dels assaigs termomecànics hi ha dos tipus de famílies d'assaigs típiques en els SMA:

- Assaigs amb càrrega axial constant i variació de la temperatura amb escalfament i refredament mentre es mesura el canvi de deformació i
- Assaigs isotèrmics amb variació de la deformació mentre es mesura la resposta en la càrrega axial.

En els assaigs amb càrrega axial constant es poden realitzar amb un càrrega constant proporcionada per una càrrega gravitacional (pes) o bé amb un equip universal d'assaigs amb mode de càrrega constant. Els equips servo-hidràulics aconsegueixen millor aquesta condició de treball que els equips electromecànics, tot i si els últims també ho poden realitzar amb un sistema de control en llaç tancat adequat. En aquests assaigs diferents cicles tèrmics a diferents nivells de tensió són necessaris per caracteritzar el comportament de la transformació de fase en l'espai tensió-deformació-temperatura. En aquests assaigs és important el control de la velocitat d'escalfament i refredament.

Els assaigs isotèrmics són realitzats més fàcilment pels equips universals d'assaigs electromecànics amb cargol sens fi en mode de control de desplaçament, tot i que també es poden realitzar amb un equip servo-hidràulic amb un adequat control de llaç tancat en deformació (aquest control s'ha d'ajustar en funció de la rigidesa de la proveta utilitzada).

1.3.8.4.1. Mesura de la deformació i la temperatura

Mesura global de la deformació

El mètode més simple de mesura de la deformació es pot extreure del desplaçament del carro de l'equip universal d'assaig, obtenint així una deformació global o mitjana, a partir de mesurar la deformació de la

relació entre el desplaçament del carro i la longitud lliure de la mostra entre mordasses. Aquest tipus de mesura és vàlida donada la diferència de rigidesa entre la proveta (normalment en forma de fil) i l'equip, però hi ha mancances a causa de la concentració de tensions produïdes a les mordasses i el possible lliscament entre la proveta i les mordasses.

Mesura local de la deformació

Per a la mesura més adequada de la deformació, és necessari mesurar deformacions locals. Els mètodes més habituals per a la mesura de deformacions locals són:

- **Galgues extensomètriques:** Com que la geometria de la major part de SMA a caracteritzar és en forma de fil (inferior a 2mm), és difícil adherir les galgues. A més a més, les grans deformacions recuperables pels SMA ($\approx 8\%$) no són aptes per a la majoria de galgues. En aquesta tesi s'han utilitzat galgues
- **Extensòmetre mecànic:** Els extensòmetres mecànics de tipus “clip” es poden instal·lar fàcilment en les provetes i són capaços de mesurar deformacions superiors al 20% (en funció del model). Donen resultats amb precisions similars a les galgues extensomètriques. El principal inconvenient en fils molt prims, prové del pes de l'extensòmetre i la flexió que pot provocar si no està equilibrat.
- **Vídeo-extensòmetre:** Aquests extensòmetre sense contacte es basa en registrar la posició d'elements il·luminats amb llum visible mitjançant una càmera d'alta resolució. Amb aquesta opció s'eliminen els efectes negatius de les galgues i l'extensòmetre mecànic. Si la resolució necessària no és excessiva, són una bona solució (per exemple amb molles o polímers). Per contra, si la deformació a registrar és molt petita el cost de l'equip pot fer difícil la seva implantació. Arriben a resolucions inferiors a $0,5\mu\text{m}$.
- **Extensòmetre làser:** És molt similar al vídeo-extensòmetre, però en aquest cas es detecta la reflexió del làser en elements adherits a la proveta. La resolució és similar als extensòmetres mecànics i permet treballar amb rangs de deformació molt grans (superiors al 100%). Un altre avantatge és que permet treballar a través d'una finestra i per tant la proveta pot estar a l'interior d'una cambra tèrmica (veure figura 1.17).

Mesura de tot el camp de deformació

Els mètodes explicats amb anterioritat mesuren la deformació de regions específiques de la proveta, definides per marques o bé els propis elements en el cas de les galgues i l'extensòmetre mecànic. A continuació es mostren els mètodes que poden mesurar un camp de deformació:

- **Revestiments:** És una tècnica clàssica per mesurar les deformacions en tota una zona, es recobreix la peça amb un revestiment fràgil que canvia la seva reflectivitat quan es deforma i mitjançant una càmera fotogràfica, es pot saber la deformació. Aquest mètode dona bons resultats qualitius però no dona bona resolució i és difícil obtenir valors de deformació amb precisió. A més a més, només es pot utilitzar una vegada, ja que el rang de deformació dels SMA és molt superior al dels revestiments.
- **Correlació digital d'imatges (DIC):** Amb aquesta tècnica es poden obtenir majors resolucions i precisió, depenent de la geometria i la superfície de la proveta, ja que pot fer falta un tractament a la superfície per tenir els elements necessaris per a identificar els punts a registrar en cada imatge. Actualment s'està utilitzant aquest tècnica per a la caracterització de SMA amb geometries grans, com ara tubs o films (Bewerse et al., 2013; Kammers and Daly, 2013; Reedlunn et al., 2013).

Control de la deformació

La velocitat de deformació per als SMA ha de ser inferior a l'habitual per metalls estàndard ($1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) i acostumen a estar entre $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aquests valors tan baixos són els que asseguren un assaig en condicions quasi-isotèrmiques a causa del calor latent de la transformació martensítica.

Control de la temperatura

Mentre en metalls convencionals els canvis de temperatura moderats estan tolerats i no modifiquen el comportament, en els SMA, el comportament mecànic està lligat a la temperatura de treball. Petits canvis de temperatura propers a les temperatures de transformació canvien significativament els resultats d'un assaig en SMA. A continuació s'expliquen els mètode més utilitzats per al control de la temperatura en els assaigs:

- **Escalfament per efecte Joule:** L'escalfament elèctric resistiu (efecte Joule) és un dels mètodes possibles per canviar la temperatura d'un fil SMA. Aquest mètode té algunes limitacions a tenir en compte. És difícil aconseguir una temperatura amb precisió, qualsevol canvi en la connexió elèctrica amb la proveta fa variar la resistència elèctrica i per tant l'escalfament. El control del corrent és també una dificultat afegida per regulacions precises de temperatura. La mesura de la temperatura mitjançant un termoparell adherit a la proveta en forma de fil no reproduceix amb fidelitat la temperatura real. Per millorar aquest comportament es pot utilitzar termografia infraroja, però amb fils de diàmetre petit l'ajust de la temperatura no és fàcil.
- **Cambra tèrmica:** L'assaig a l'interior d'una cambra tèrmica és la millor opció per treballar amb SMA en forma de fil, ja que es pot considerar que la temperatura de l'ambient proper al fil és la mateixa que el fil, amb l'avantatge que no cal adherir el termoparell a la proveta i el control de la temperatura és més fàcil. Si la velocitat d'escalfament i refredament no és restrictiva, es pot

utilitzar cambres amb aire forçat, però si es desitgen altes velocitats de refredament, s'acostuma a treballar en un bany líquid (veure figura 1.16 i 1.17).

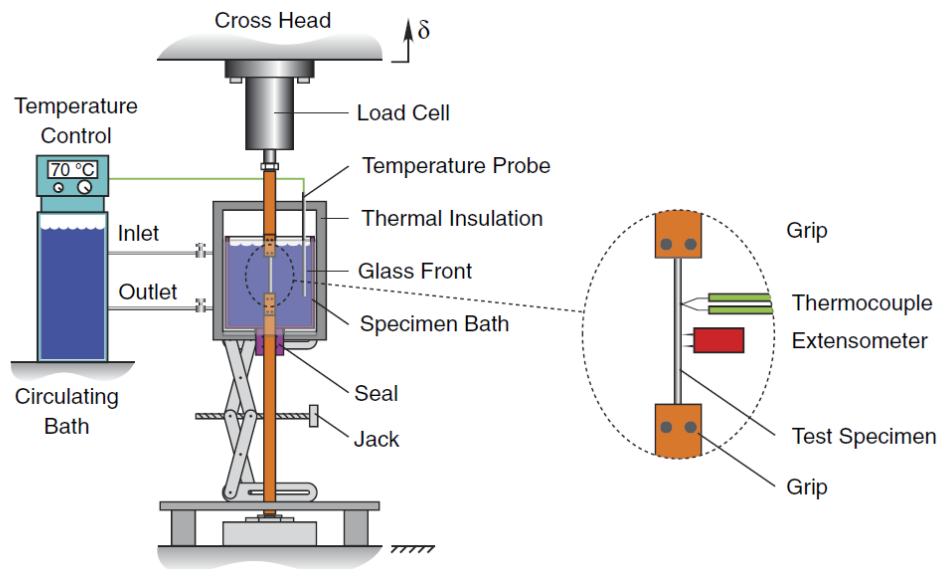


Figura 1.16. Configuració d'assaig d'un SMA amb cambra tèrmica de bany líquid, mesura de la deformació amb extensòmetre i de la temperatura amb termoparell (Churchill et al., 2009).

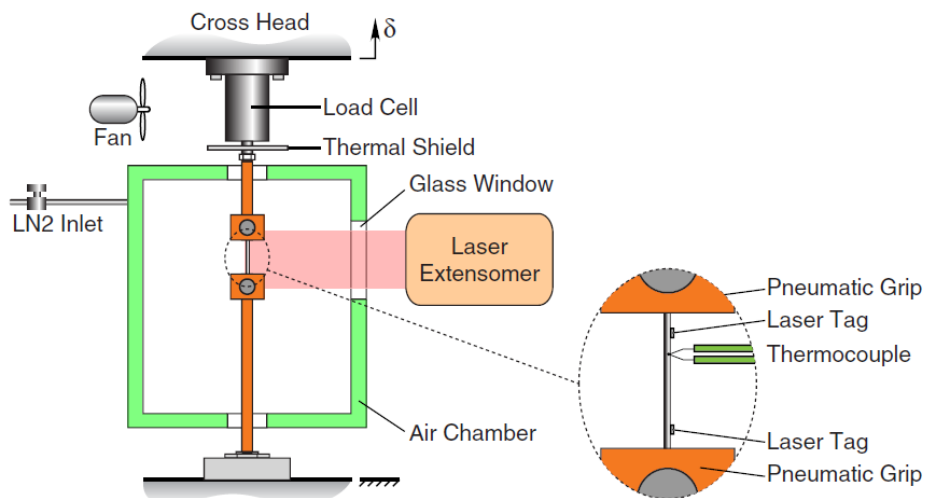


Figura 1.17. Configuració d'assaig d'un SMA amb cambra tèrmica per aire, mesura de la deformació amb extensòmetre làser i mesura de la temperatura amb termoparell (Churchill et al., 2009).

1.3.8.4.2. Dinamomecànics (DMA)

Els assaigs amb DMA permeten aplicar un esforç o una deformació de forma periòdica, al mateix temps que apliquem un esforç de tracció, compressió, flexió o torsió a més a més de poder variar la temperatura. L'aplicació més comú de la caracterització mecànica de materials mitjançant el DMA, és la

caracterització de les propietats inelàstiques, com la fricció interna (IF) o les transicions estructurals, com ara la transició vítria en polímers o bé la dels SMA.

El principi de funcionament del DMA es basa en que la majoria de materials no són perfectament elàstics ni viscosos, sinó que més aviat presenten un comportament viscoelàstic en el que el temps és una variable. Així, si s'aplica una càrrega de manera sinusoidal, la deformació també serà sinusoidal però amb un desfàs respecte a la càrrega aplicada, a causa de la dissipació d'energia en forma de calor per esmorteïment. Normalment es defineix com a "delta" (δ) la diferència de fase entre càrrega i deformació i la tangent de delta ($\tan \delta$) com a mesura de la fricció interna del material. A la figura 1.18 es pot veure un exemple amb les dues variables. La mesura de la $\tan \delta$ es realitza a partir de la definició d'un mòdul viscoelàstic complex, on la part real del mòdul (E' (storage modulus)) correspon a part elàstica i la part imaginària (E'' (loss modulus)) correspon a part viscosa. De la mateixa manera també es pot relacionar l'energia dissipada en un cicle oscil·latori amb la part viscosa (loss modulus) i l'energia elàstica acumulada a partir del mòdul elàstic aparent (storage modulus).

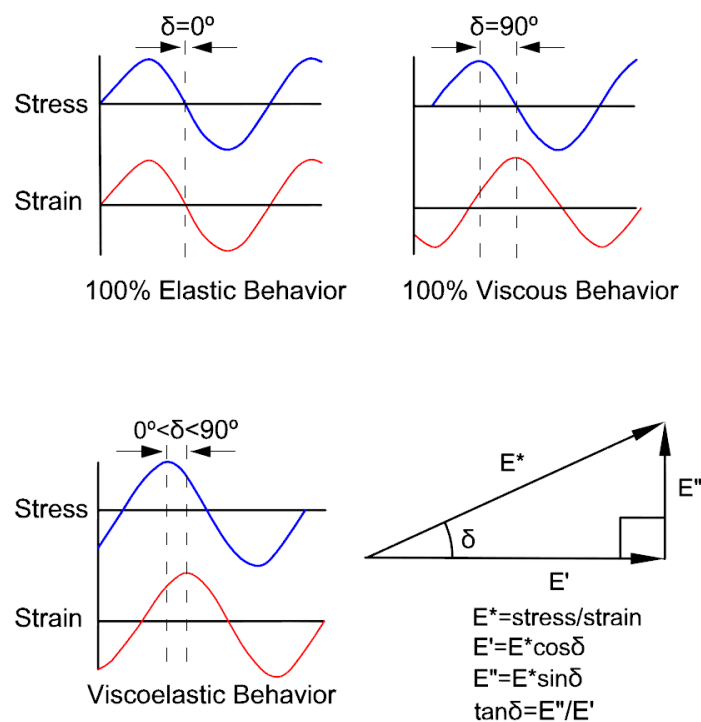


Figura 1.18. Exemple de propietats avaluades en un assaig DMA. Adaptada de (TA Instruments, 2010).

Per al cas dels SMA, amb el DMA es poden obtenir diferents paràmetres com són el mòdul elàstic aparent (storage modulus) que ens permetrà establir relacions amb el canvi de propietats mecàniques produïdes pel canvi de fase i la fricció interna que està relacionada amb l'energia dissipada i també és una mesura dels mecanismes irreversibles que contribueixen a la histèresi.

Quan s'avalua la transformació directa o inversa martensítica mitjançant el DMA amb una transformació induïda per temperatura, es pot observar un pic amb un valor màxim de fricció interna i un mínim del storage modulus. Per a l'estudi de la fricció interna hi ha diferents models, però tots es basen en descompondre la fricció interna en els tres termes de l'equació [13].

$$(IF)_T = (IF)_{Tr} + (IF)_{PT} + (IF)_{Int} \quad \text{Eq [13]}$$

On el terme $(IF)_{Tr}$ és la part transitòria que apareix amb el canvi de temperatura, el terme $(IF)_{PT}$ és el relacionat amb els mecanismes de transformació de fase no dependents de la temperatura i el terme $(IF)_{Int}$ és la fricció interna intrínseca. L'estudi dels fenòmens físics que provoquen la IF i la seva descomposició en els tres termes presentada anteriorment, ha sigut estudiada pel grup de recerca de San Juan et al (Juan and No, 2003; Pérez-Sáez et al., 2000).

L'aliatge NiTiCu, tal i com s'ha comentat anteriorment és un dels millors candidats per aplicacions com actuador de tots els SMA. A més a més, el NiTiCu igual que el NiTi, també mostra una alta fricció interna o esmorteïment (IF) en el rang de temperatura de la transformació martensítica i el fa propici per als sistemes de dissipació d'energia (Humbeeck, 2003; Liu et al., 1999a; Lui et al., 1997; Wu and Lin, 2003).

Aquesta alta fricció interna (IF), especialment durant la transformació i en l'estat martensític, està estretament relacionada amb la mobilitat de les interfícies austenita/martensita i entre les pròpies martensita/martensita. Aquesta mobilitat al mateix temps està relacionada amb la densitat i la distribució dels defectes estructurals inherents a la fase martensítica (vacants, dislocacions, fronteres de gra i precipitats) i controlen l'espectre global de la IF d'aquests aliatges (Humbeeck, 2003).

Com que les propietats dels SMA i la seva microestructura són funció de la composició, dels tractaments tèrmics i del grau de conformat en fred (Juan and No, 2003; Nespoli et al., 2013), qualsevol canvi en la microestructura, com la densitat de dislocacions i els precipitats (modificats pel conformat en fred i el tractament tèrmic), redueixen la mobilitat de les interfícies i afecten a la IF (Yoshida et al., 2000). A més a més la temperatura del tractament tèrmic pot modificar la transformació martensítica directa en un pas (B2-B19') a una transformació en dos passos (B2-R-B19' en NiTi i B2-B19-B19' en NiTiCu). Per tant, el DMA permet fer un estudi de la transformació martensítica (Besseghini et al., 2006).

L'anàlisi de la transformació martensítica i la capacitat d'esmorteïment dels SMA mitjançant el DMA ha sigut objecte d'estudi des de fa molt de temps. A banda dels estudis pioners de Y. Liu i J. Varen Humbeeck (Humbeeck, 2003; Liu et al., 1999a; Lui et al., 1997), altres grups de recerca han utilitzat l'evolució de la IF per analitzar la transformació dels SMA. Els efectes de la velocitat d'escalfament/refredament, la freqüència i l'amplitud de tensió en la capacitat d'amortiment han estat investigats sistemàticament (Dejonghe et al., 1976; Granato and Lücke, 1981; Wu and Lin, 2003)

Yoshida et al (Yoshida et al., 2000) va estudiar la fricció interna per baixes freqüències en aliatges de Ti-Ni amb diferents tractaments tèrmics, on la presència de la fase R va ser determinant. Estudis similars varen ser realitzats per Chang i Wu (Chang and Wu, 2007a, 2007b, 2006), on es varen estudiar les característiques de la transformació en l'aliatge equiatòmic NiTi amb diferents graus de conformat en fred i diferents tractaments tèrmics. Yoshida et al. (Yoshida et al., 2004, 2003) també va analitzar les propietats d'esmoreïment dels aliatges Ti50Ni50-xCux per a diferents composicions ($8\% < x < 20\%$) centrant-se amb la baixa tensió de cisallament de les macles de la fase martensita B19 (ortoròmbica). Estudis similars varen ser presentats per Lin et al (Lin and Wu, 2007, 2010) en l'aliatge Ti50Ni40Cu10 amb alts nivells de conformat en fred i amb una transformació multi etapa.

El grup de recerca de Cai et al (Cai et al., 2005) es va centrar en l'estudi de la capacitat d'esmoreïment de la martensita deformada d'aliatges NiTi rics en Ni que presentaven precipitats Ti₃Ni₄. De forma similar, Peltonen et al. (Peltonen et al., 2008), varen estudiar els efectes de l'envelliment en aliatges amb presència de precipitats Ti₃Ni₄, mitjançant la caracterització per DSC i DMA.

L'estudi de la capacitat d'esmoreïment també s'ha avaluat en aliatges NiTi i NiTiCu dopats amb hidrogen per Biscarini et al (Biscarini et al., 2003) i per Mazzolai et al (Mazzolai et al., 2003, 2007). Així com també ha permès estudiar fenòmens inelàstics de la fase B19' en aliatges NiTi i NiTiCu . (Sapozhnikov et al., 2006).

Més recentment, Nespoli et al (Nespoli et al., 2013) ha presentat un estudi en una sèrie d'aliatges NiTiCu Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x ($x = 3-10$ at%) on s'avalua l'aparició de la fase intermèdia B19.

En aquesta tesi s'ha utilitzat el DMA per a estudiar l'efecte dels canvis microestructurals provocats per la temperatura del tractament tèrmic i s'ha estudiat la relació entre els valors obtinguts al DMA i el comportament termomecànic observat amb altres tècniques experimentals.

2. MATERIALS I MÈTODES

2.1. Materials

2.1.1. Aliatge d'estudi: NiTiCu

Tal i com s'ha comentat en la introducció, el material utilitzat per a la caracterització termomecànica, és l'aliatge Ti44,6Ni5Cu (at%) en forma de fil d'1mm de diàmetre i tubs amb diàmetre exterior de 10,25mm, 1mm d'espessor i 150mm de longitud. A la figura 2.1 es pot veure el certificat de qualitat que assegura el producte enviat pel fabricant, i a la figura 2.2 s'observen els materials en el seu estat de recepció. En la seva recepció, els materials tenen la mateixa història termomecànica: conformat en calent en un rang de temperatura entre 650 i 750°C, tractament tèrmic a 650°C durant 30 min i refredament en aire i un 20% de conformat en fred.



西安赛特金属材料开发有限公司
XI'AN SAITE METAL MATERIALS DEVELOPMENT CO.,LTD.

产品质量证明书
CERTIFICATE OF PRODUCT QUALITY



中国·西安
XI'AN CHINA
TEL: (86) 29 86536800
FAX: (86) 29 86538890
www.xsma.com

Certificate No.:10-155

Customer Name	Universitat Rovira i Virgili			Contract No.	Sample for testing		
Product Name	Designation No.	Lot No.	State	Diameter	Length	Net Weight	
TiNiCu alloy wire	TiNiCu	10-05-003	R	0.5mm	760m	2Kg	
				1.0mm	190 m	2Kg	
Transformation Temperatures (500°C×30min, WQ)	Mf	Ms		As	Af	Standards	
	10°C	34°C		40°C	62°C	Q/XB 1516.1 - 2003	
Chemical Composition (wt.%)	Main Composition		Carbon	Oxygen	Hydrogen	Nitrogen	Others
	Nominal composition:		0.040	0.038	0.001	0.003	<0.1 <0.4
	Titanium:44.72 Nickel:49.34 Copper:5.94		0.037	0.041	0.001	0.003	<0.1 <0.4
Note	R---Straight annealing; WQ---Water Quenching						

Inspector : 

Auditor : 

Stamp: 

Date: 2010-5-19

Figura 2.1. Certificat de qualitat amb temperatures de transformació i composició química de l'aliatge TiNiCu adquirit a Saite Metal Materials Xi'an Co. LTD.

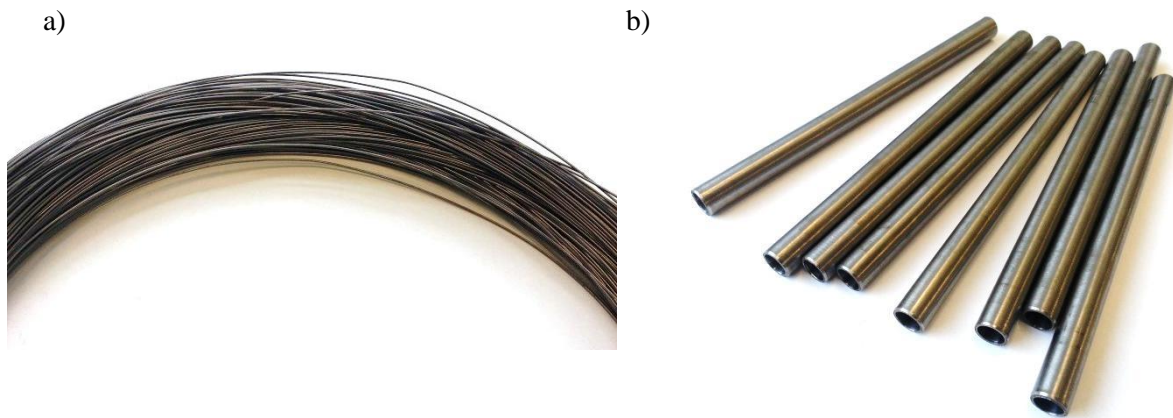


Figura 2.2. Imatge del material utilitzat per a la caracterització termomecànica en l'estat de recepció del material enviat per Saite Metal Materials Xi'an Co. LTD a) bobina de fil NiTiCu i b) Tubs.

2.2. Equips

Tots els equips utilitzats per a la realització de la tesi on no s'indica la seva ubicació formen part de l'equipament dels laboratoris de recerca de la Universitat Rovira i Virgili. La resta d'equips utilitzats on s'indica la seva ubicació formen part del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la URV. També s'ha realitzat una estància al sincrotró ALBA per realitzar la caracterització per difracció de raigs X.

2.2.1. Motlles per a tractament tèrmic

El primer pas per a la caracterització és la realització del tractament tèrmic que fixarà la forma a recordar i modificarà les propietats termomecàniques i les temperatures de la transformació martensítica. Per a realitzar el tractament tèrmic, s'han construït dos motlles que fixen la geometria a recordar i també serveixen per a produir el refredament del metall. El tractament tèrmic realitzat consta d'un escalfament, un manteniment durant una hora a temperatura constant i un refredament amb aigua. Les temperatures de tractament tèrmic escollides (400, 450, 500, 550, 575, 600 i 650°C) es varen seleccionar en base a l'estudi realitzat per altres autors (Liu and McCormick, 1994; Lopez-Cuéllar et al., 2003; Oliveira et al., 2010; Vojtech, 2011; Yu and Xiang, 2009) i per l'experiència del grup de recerca en altres aliatges amb memòria de forma NiTi. En el capítol 3 s'estudia la influència de la temperatura del tractament tèrmic amb el comportament termomecànic.

En el cas dels fils, es va fabricar un motlle mitjançant el mecanitzat de 21 ranures quadrades de 1,1mm, on s'allotja el fil que es talla de la bobina en longituds de 250mm. Per a realitzar el motlle es varen utilitzar dos perfils estructurals de biga UPN, que es varen rigiditzar mitjançant tres nervis verticals per evitar deformacions en els escalfaments i refredaments. A causa de la major dificultat de mecanitzat de les ranures en acer inoxidable, es va treballar amb acer estructural estàndard de qualitat S275JR (segons normativa EN 10025-2:2004) i posteriorment es va realitzar un tractament superficial de cromat dur

electrolític per augmentar la resistència a la corrosió i que així no es malmetés la geometria amb els tractaments tèrmics.

A la figura 2.3a es pot veure el motlle per fixar la geometria als fils. Per realitzar el tractament tèrmic als tubs es va dissenyar i fabricar un motlle que permetés fixar els tubs en geometria exterior i interior. La construcció del motlle per al tractament tèrmic dels tubs, es va realitzar amb acer inoxidable AISI 304. A la figura 2.3b es pot veure el motlle utilitzat per al tractament tèrmic dels tubs. En el cas dels tubs només es va fer el tractament tèrmic a una sola temperatura (450°C). Tot i existir estudis que demostren que la velocitat de refredament no és crítica en el tractament tèrmic (Kocich et al., 2013; Pittaccio and Garavaglia, 2014), els dos motlles s'han dissenyat per tenir propietats tèrmiques similars, aconseguint velocitat de refredament semblants en fils i tubs.

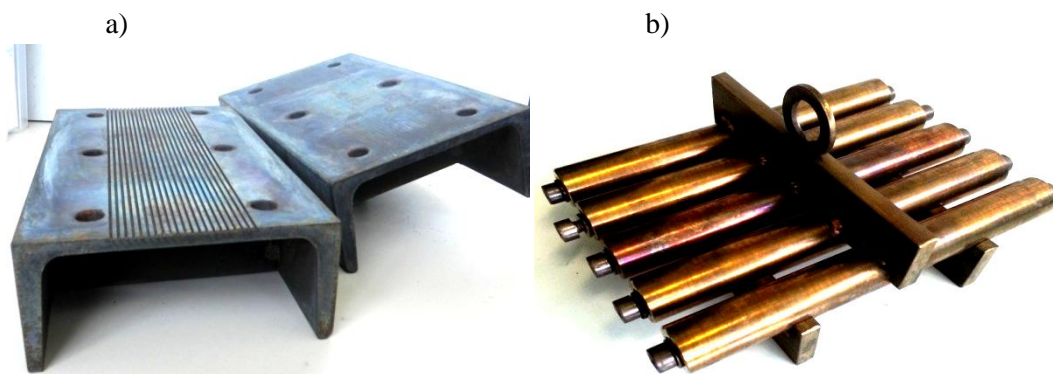


Figura 2.3. a) Motlle per realitzar el tractament tèrmic als fils, b) Motlle per realitzar el tractament tèrmic als tubs

2.2.2. Equip calorimètric (DSC)

El model de DSC utilitzat és el DSC 822e de Mettler Toledo. A la figura 2.4 es pot veure un esquema de l'equip amb les diferents parts i les característiques tècniques de l'equip es troben a la taula 2.1.

La mesura mitjançant el muntatge diferencial entre la mostra i una referència inerta, es basa en el principi de Boersma o del flux de calor, aquest principi es basa en mantenir constant un flux de calor i mesurar la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. Altres DSC es basen amb el principi de compensació de potència, on la mostra i la referència s'escalfen per separat per tenir la mateixa temperatura i es mesura la diferència de potència per mantenir la mateixa a ambdues. A la figura 2.5 es pot veure la secció transversal de la cèl·lula de mesura del DSC utilitzat.

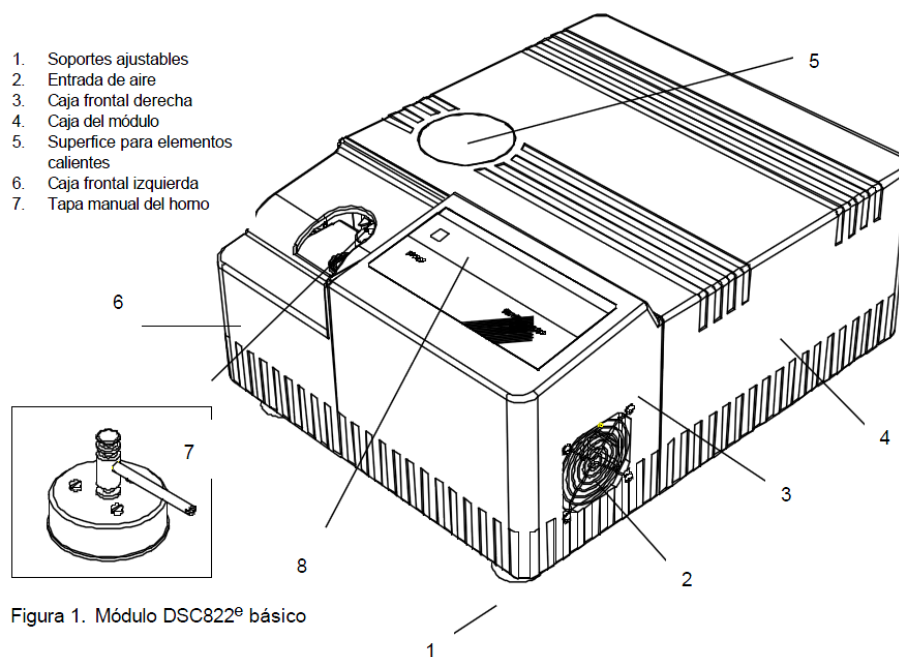
Figura 1. Módulo DSC822^e básico

Figura 2.4. Equip calorimètric utilitzat (DSC 822e Mettler Toledo) amb les diferents parts identificades (GmbH, 2000)

ESPECIFICACIONS TÈCNIQUES DE L'EQUIP DSC

Temperatura

Interval de temperatura

Refrigeració amb aire

RT . . . 700 °C

Refrigeració amb criòstat

-50 . . . 700 °C

IntraCooler

-65 . . . 700 °C

Refrigeració amb N₂ líquid

-150 . . . 700 °C

Exactitud

±0,2 °C

Reproductibilitat

±0,1 °C

Velocitat d'escalfament

RT ... 700 °C

5 min

Velocitats d'escalfament

programables

0...100 K/min (a 700 °C),
increment més petit
0,0001 K/min

Velocitat de refrigeració

- Refrigeració amb aire de temp. màx. a 100 °C

- 9 min

- Refrigeració amb criòstat de 100 a 0 °C

- 5 min IntraCooler de 100 a 0 °C

- IntraCooler de 100 a 0 °C

- 4 min

- Refrigeració amb N₂ de 100 a -100 °C

- 15 min

Detalls calorimètrics

Sensor de mesura

Sensor de rang complet (FRS5) amb termoparell Au-AuPd de 56 punts,
intercanviable

Senyal de constant de temps

2,3s, amb gresol d'alumini

Interval de mesura

±350 mW (100 °C), ±250 mW (300 °C), ±200 mW (700 °C)

Resolució digital

16 milions de punts

Resolució

< 0,04 mW

Tipus de gresols

Gresols d'alumini, de 20 µl, 40 µl, 100 µl i 160 µl
Gresols de coure i or, de 40 µl
Gresols de platí, de 30, µl 70 µl y 150 µl
Gresols de vidre, de 100 µl
Gresols de mitja i alta pressió

Taula 2.1. Especificacions tècniques de l'equip de calorimetria (DSC 822e Mettler Toledo) (GmbH, 2000)

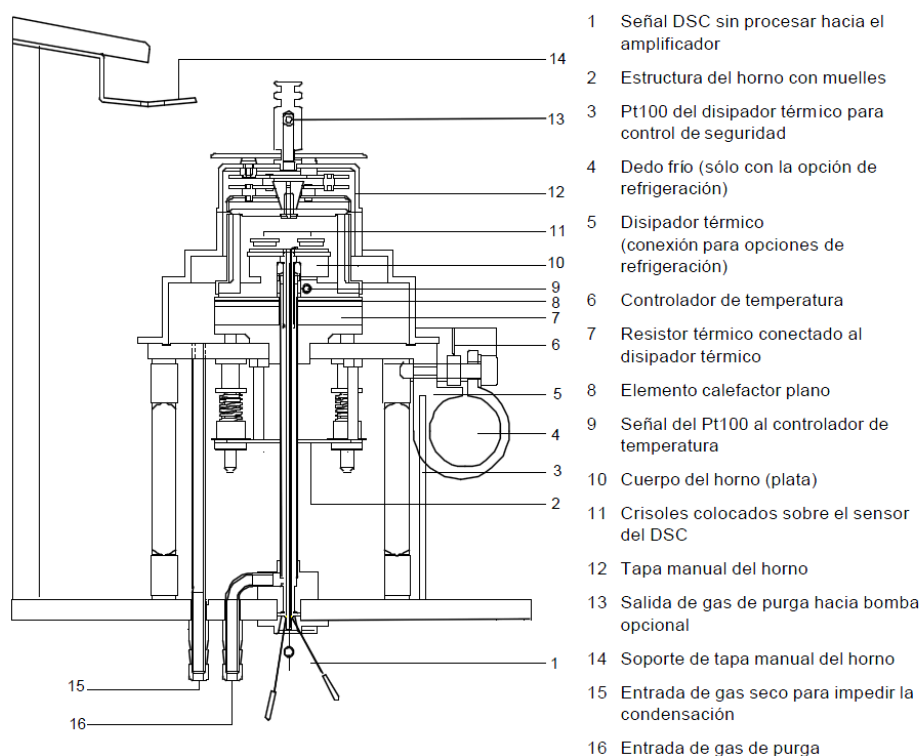


Figura 2.5. Secció transversal de la cel·lula de mesura de l'equip calorimètric utilitzat (DSC 822e Mettler Toledo) (GmbH, 2000)

2.2.2.1. Preparació de les mostres

La mida de la mostra per utilitzar al DSC és funció de les dimensions del gresol. El gresol utilitzat va ser el d'alumini de 40µl de volum. Aquest gresol té unes dimensions útils per ficar la mostra de diàmetre de 5,5mm i alçada de 1,5mm. Un altre requisit de la mostra és un pes màxim de 50mg.

En la mesura amb DSC, com a norma genèrica s'ha d'utilitzar la major quantitat de mostra possible, però en el cas particular dels SMA, com que tenen una densitat elevada i un dels factors que afecten la mesura en el DSC, és l'estat tensional de la mostra i la seva microestructura, interessa que hi hagi el mínim de talls possibles a la mostra, per aquest motiu es varen fer diferents proves amb tres trossets de 3mm de longitud, amb 2 trossets de 4mm i un trosset de 5mm. Els resultats tenien la mínima variabilitat respecte a diferents cicles i eren més reproduïbles amb un sol tros de 5mm, per aquest motiu es va utilitzar sempre un sol tros de fil de 5mm de longitud, amb un pes mitjà de mostra de 25mg.

Respecte al tall per a obtenir els 5mm de fil de les provetes de 250mm tractades tèrmicament, es varen fer diverses proves amb talls obtinguts a la serra de diamant (on es produeixen els mínims canvis en la microestructura del material) i talls obtinguts amb unes alicates. A priori s'esperaven grans diferències en els resultats de les mostres tallades de les dues formes i en canvi els resultats del DSC varen ser molt similars. La similitud de resultats es deu a què amb la quantitat de material de la mostra, la quantitat de

defectes introduïts a la mostra pel tall no és suficient per canviar els resultats i l'única diferència que s'aprecia en la quantitat d'energia absorbida o cedida és que amb el tall fet amb alicates, es produeix una deformació plàstica que provoca una martensita molt tensionada que no és capaç de convertir-se en austenita i per tant una part de la mostra no es transforma, però com que aquesta quantitat sempre és la mateixa en totes les provetes, es va decidir utilitzar el tall amb alicates per la seva senzillesa i rapidesa, en comparació amb el tall amb serra de diamant que podia tardar fins a 3 hores per a cada mostra i és molt més complex per a la subjecció de la mostra.

Amb l'equip calorimètric DSC es varen obtenir les temperatures de transformació, la histèresi de transformació i els valors del flux de calor absorbit i cedit pels diferents tractaments tèrmics. Els resultats es mostren a l'apartat 3.1.2 del capítol 3.

2.2.3. Equip dinamomecànic (DMA)

L'equip utilitzat per a l'anàlisi DMA és el DMA Q800 de TA Instruments. A la figura 2.6 es pot veure un esquema de l'equip amb les diferents parts i les característiques tècniques de l'equip es troben a la taula 2.2.

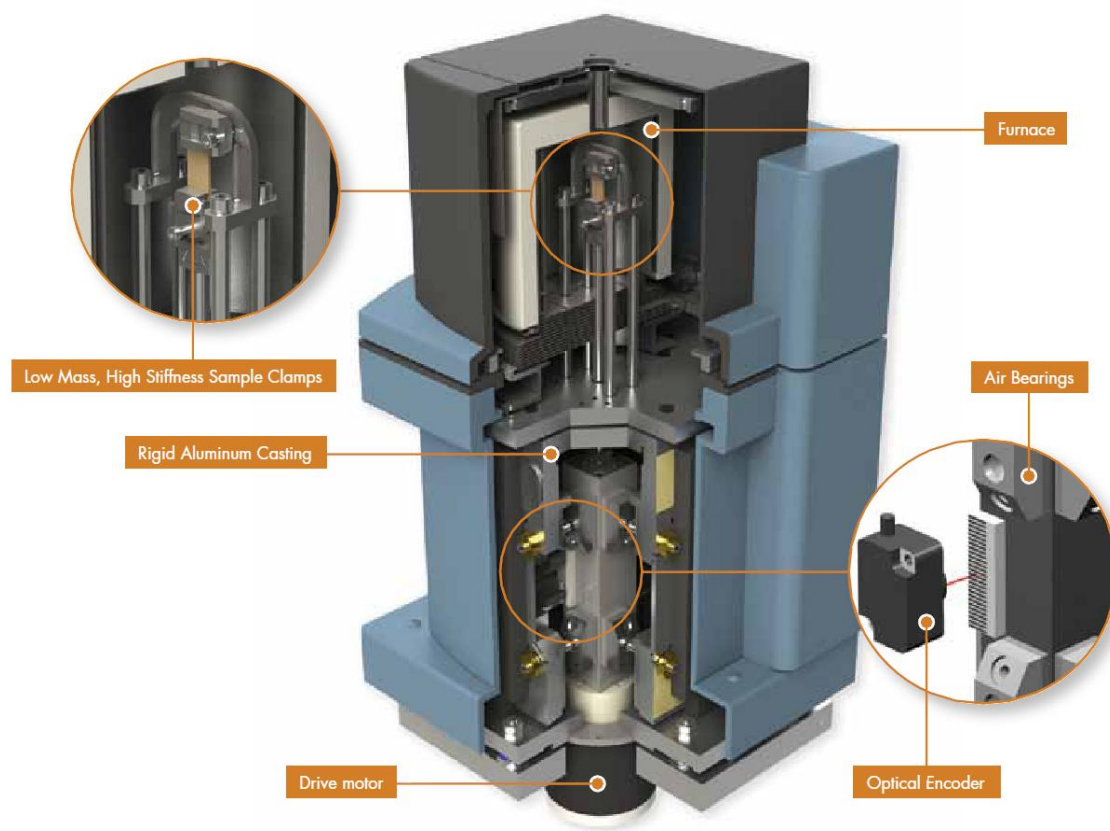


Figura 2.6. Equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)

CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DMA Q800 TA INSTRUMENTS	
Carrega màxima	18N
Càrrega mínima	0,0001N
Resolució en força	0,00001N
Resolució en deformació	1 nm
Rang en mòduls	10^3 fins a $3 \cdot 10^{12}$ Pa
Precisió en mòduls	$\pm 1\%$
Sensibilitat en $\tan \delta$	0,0001
Resolució en $\tan \delta$	0,00001
Rang en freqüència	0,01 fins a 200Hz
Rang d'amplitud dinàmic de deformació	$\pm 0,5$ fins a $10000 \mu\text{m}$
Rang de temperatura	-150 fins a 600°C
Velocitat d'escalfament	0,1 fins a $20^\circ\text{C}/\text{min}$
Velocitat de refredament	0,1 fins a $10^\circ\text{C}/\text{min}$
Estabilitat isotèrmica	$\pm 0,1^\circ\text{C}$

Taula 2.2. Especificacions tècniques de l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)

En la mesura mitjançant el DMA hi ha diferents tipus d'acoblements que permeten fer treballar la mostra sota diferents estats tensionals: Dual/Single Cantilever, 3-point Bend, Shear Sandwich, Compression i Tension. A causa de la limitació de força del DMA (18N) es va utilitzar el sistema de subjecció 3-Point Bend i així poder aplicar una càrrega suficient a la mostra, a la figura 2.7 es mostra la configuració de l'acoblament 3-point bend.



Figura 2.7. Configuració de treball de l'acoblament 3-point bend a l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)

En aquest mode de treball, la mostra està recolzada a ambdós extrems i la càrrega està aplicada al mig; aquesta configuració permet sotmetre a la mostra a una deformació “pura” gràcies a que s'eliminen els efectes de fixació dels extrems. A més a més, els rodets de suport de baixa fricció milloren la precisió de resultats.

2.2.3.1. Mètodes de treball

L'equip DMA Q800 permet treballar amb diferents mètodes de treball, a la figura 2.8 estan il·lustrats els diferents mètodes de treball de l'equip.

Multi-Frequency

El mètode multi-frequency permet avaluar les propietats viscoelàstiques com a funció de la freqüència, mantenint una amplitud d'oscil·lacions constants. Es pot realitzar per a una única freqüència o bé per un rang i també es pot realitzar amb diferents rangs de temps i temperatura. Aquest mètode es va utilitzar per verificar que no hi havia cap pic de relaxació en el rang de temperatures estudiat (0-120°C) i per analitzar la influència de la freqüència en la transformació martensítica, concretament es varen realitzar assaigs des de 0,2 fins a 10Hz. Els resultats es poden consultar a l'apartat 3.3 del capítol 3.

Multi-Stress/Strain

En aquest mode, la freqüència i la temperatura es mantenen constants, i s'avaluen les propietats viscoelàstiques mentre es varia la tensió o la deformació. Aquest mètode es va utilitzar per assaigs isotèrmics previs i analitzar el comportament a diferents velocitats de deformació.

Controlled Force/Strain Rate

En aquest mode, la temperatura es manté constant mentre es varia la tensió o la deformació amb un ritme constant. Aquest mètode s'utilitza per obtenir el storage modulus i també permet realitzar assaigs a tensió constant amb canvi de temperatura i mesura del canvi en la deformació. Per realitzar aquests assaigs, el millor estat tensional, és el uniaxial a tracció i amb el fil de 1mm de diàmetre i la limitació de 18N de força del DMA, només es podria realitzar aquest assaig amb l'acoblament de 3 punts que treballa a flexió. Aquests assaigs es varen realitzar a la cambra tèrmica i a la màquina universal d'assaigs.

Isostrain

En aquest mètode de treball la deformació es manté constant amb una rampa de temperatura. Aquest mètode és útil per avaluar la capacitat de força de recuperació, però donades les limitacions de força del DMA, no s'ha pogut treballar amb aquest mètode de treball.

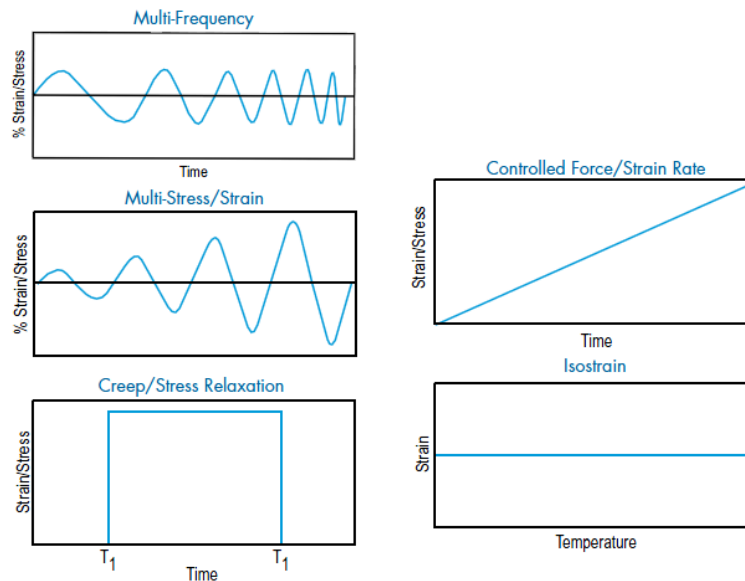


Figura 2.8. Mètodes de treball de l'equip DMA Q800 de TA Instruments (TA Instruments, 2010)

2.2.3.1. Preparació de les mostres

La mida de la mostra per utilitzar al DMA està restringida entre la mida mínima entre recolzaments, en funció de l'acoblament utilitzat, en el cas del 3-point és de 20mm i la dimensió màxima ve definida per l'espai de la cambra tèrmica (uns 60mm). Es varen utilitzar provetes de fil d'1mm de diàmetre i 40mm de longitud.

2.2.3.2. Configuració dels assaigs realitzats

Per a la mesura de la IF en funció de la temperatura es varen realitzar assaigs amb escalfament/refredament continu a una velocitat de 3 °C/min en un rang de temperatura de 0 a 100°C i una freqüència de 0,2 Hz; les mostres es varen assajar amb la configuració de flexió per tres punts (3-point bending) i una amplitud de deformació del 0,02%.

L'avaluació de la IF mitjançant assaigs isotèrmics de les fases austenita (B2) i martensita (B19') es va realitzar amb la mateixa configuració anterior (acoblament, freqüència i amplitud de deformació) i amb la mesura en diferents temperatures segons el següent procediment. Les mostres es varen refredar des de 120°C amb un refredament constant de 3°C/min i es varen mantenir isotèrmicament durant un mínim de 40 min a una temperatura de 100°C (estat austenític) i 0°C (estat martensític).

Els resultats obtinguts mitjançant el DMA es mostren a l'apartat 3.3 del capítol 3.

2.2.4. Microscòpia òptica

Per a realitzar la microscòpia òptica es va utilitzar un microscopi metal·lúrgic invertit amb un revòlver amb objectius des de 5 fins a 100 augments. El microscopi utilitzat va ser el OLYMPUS CK 40M, a la figura 2.9 es pot veure una imatge del microscopi utilitzat. Aquest microscopi es va fer servir per valorar el polit previ abans del l'atac químic, així com per a avaluar el temps necessari d'atac químic. Posteriorment es varen identificar les microestructures obtingudes amb els diferents atacs químics a diferent magnitud d'ampliació (des de x5 fins a x100). Amb la microscòpia òptica es va poder intuir l'efecte del HT en la microestructura. Els resultats obtinguts per microscòpia òptica es mostren a l'apartat 3.4.1 del capítol 3.



Figura 2.9. Microscopi òptic utilitzat

2.2.4.1. Preparació de les mostres

Per analitzar les mostres al microscopi òptic es va realitzar un encapsulat amb una resina de curació en fred per no escalfar excessivament la mostra com es faria amb els mètodes més clàssics d'encapsulat amb resina en calent. Després de l'encapsulat es va procedir a realitzar el polit de la superfície. Per al polit es va utilitzar una polidora metal·lúrgica que permet adherir els papers amb abrasius i també permet treballar

amb o sense refrigeració per aigua. El polit es va realitzar amb 4 granulats diferents, un primer de desbast amb un paper de 400 durant 1 minut, un segon de 800 durant 2 minuts, un tercer de 1000 durant 2 minuts i l'últim de 1200 durant 3 minuts. Després del polit amb paper amb abrasiu, es va passar al polit amb un disc especial de roba i líquid de polit amb partícules d'1 micra, especial per a polit d'aliatges de titani. A la figura 2.10a es pot veure una ampliació d'una part d'una mostra després de la segona etapa de polit i a la figura 2.10b es pot veure una mostra acabada i llesta per observar al microscopi. Aquest polit amb drap i partícules es va realitzar durant 5 minuts, amb un acabat especular amb una rugositat mitjana mesurada per microscòpia de forces atòmiques (AFM) proper als 10nm, veure figura 2.11.

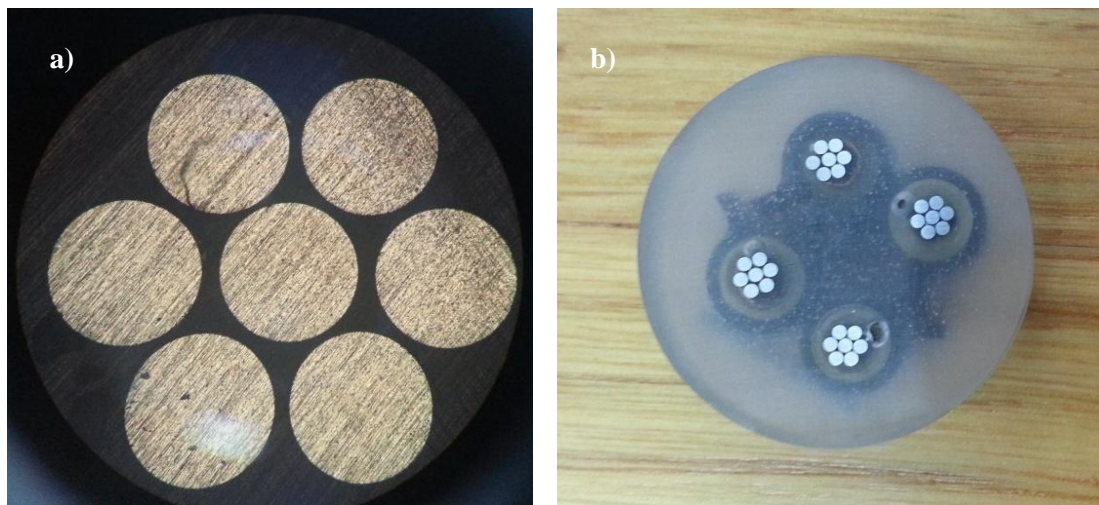


Figura 2.10. a) Mostra encapsulada a meitat de procés de polit i b) mostra encapsulada i preparada per a l'observació al microscopi òptic

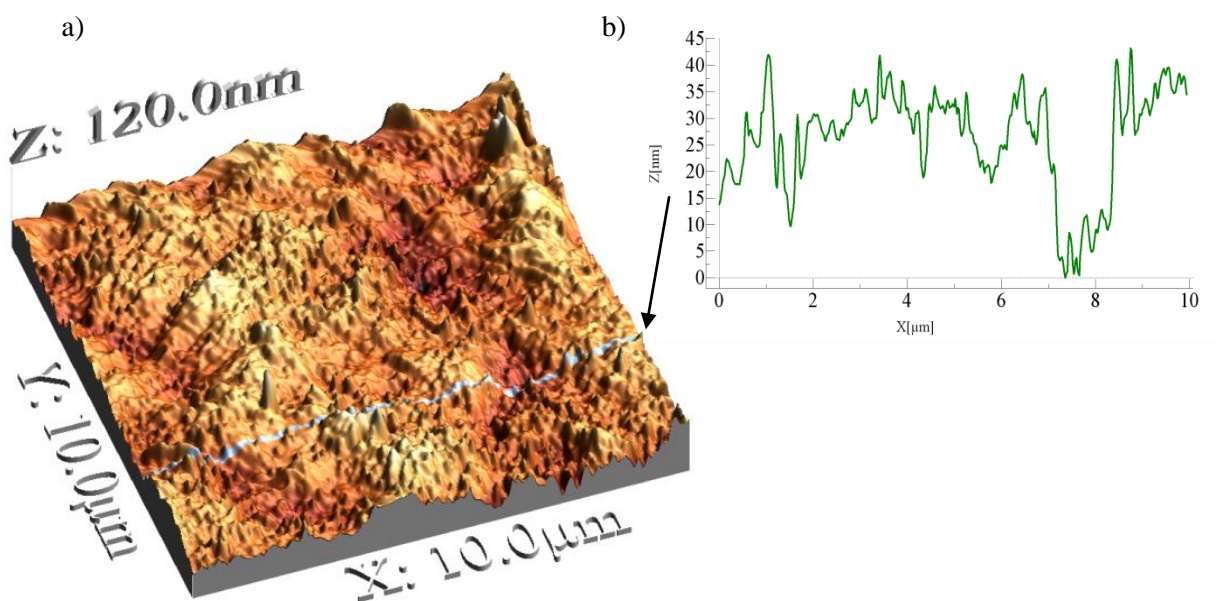


Figura 2.11. a) Mesura amb microscòpia de forces atòmiques (AFM) de la topografia d'una mostra polida per a l'anàlisi de la rugositat i b) perfil de rugositat al llarg d'una línia de la zona analitzada.

2.2.5. Microscòpia electrònica de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig (SEM) és un tipus de microscopi electrònic que proporciona una imatge de la mostra, però aquesta imatge de la mostra no s'obté de forma convencional, sinó que s'obté a partir d'un feix d'electrons que s'acceleren en una columna mitjançant una diferència de potencial de entre 0,2 i 40 kV en funció de l'equip. De la interacció entre els electrons i els àtoms de la mostra es generen unes radiacions (electrons secundaris, retrodispersats, auger, catodoluminescència, raigs-X) junt amb altres senyals amb el que es generen les imatges. Aquests senyals, convenientment tractats, permeten obtenir informació morfològica, estructural i microanalítica de la mostra en qüestió.

La imatge que s'obté és una imatge en escala de grisos, on en funció del senyal utilitzat, l'escala de grisos canvia de diferent manera. Si es treballa amb el senyal dels electrons retrodispersats els colors més blancs indiquen elements amb pesos atòmics més petits i els més foscos, elements amb pesos atòmics més grans. En canvi, si es treballa amb el senyal dels electrons secundaris la tonalitat de grisos varia en funció de la morfologia de la mostra, amb tons més clars per a les parts més properes i tons més foscos per a les parts més allunyades.

Un dels avantatges del SEM és la gran resolució (de l'ordre de nanòmetres) amb una gran profunditat de camp, que permet tenir una imatge enfocada per a diferents distàncies. També és possible fer un microanàlisi espectrogràfic dels raigs X de la mostra i determinar la composició de la mostra. La preparació de la mostra bàsicament consisteix en eliminar la humitat, fer-la conductora si no ho és, i preparar la mostra perquè sigui estable en condicions d'alt buit. En el nostre cas no va fer falta cap preparació, per la naturalesa de la mostra i a més a més, perquè l'anàlisi per SEM es va realitzar en un microscopi electrònic de rastreig ambiental (ESEM) (veure figura 2.12) on no fa falta que la mostra sigui conductora i tampoc és necessari treballar en condicions d'alt buit. Concretament, l'equip utilitzat va ser el ESEM FEI Quanta 600 amb les següents característiques tècniques detallades a la taula 2.3.



Figura 2.12. Microscopi electrònic de rastreig ESEM FEI Quanta 600 dels SRCiT de la URV

Model	FEI Quanta 600
Resolució	3 nm
Capacitat	30kV
Cambra de buit	<ul style="list-style-type: none"> • Alt buit: < 6e-4 Pa • Baix buit: 10 - 130 Pa • ESEM-buit: 10 - 4000 Pa
Cambra	379mm
Condicionament tèrmic	Platina Peltier de -20 °C a 50 °C Forn fins a 1500°C
Distància de treball (WD)	Òptima de 10mm i permet arribar a 3mm en funció del mètode de treball
Taula motoritzada	5 eixos : (X, Y =150mm) Z=65mm, T=-5° fins a 70°, R=360° continua

Taula 2.3. Característiques tècniques de l'equip ESEM FEI Quanta 600 dels SRCiT de la URV

Els resultats obtinguts per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) es mostren a l'apartat 3.4.2 del capítol 3.

2.2.6. Difracció de raigs X (XRD)

És una tècnica no destructiva per determinar com es componen les fases presents en materials cristal·lins. Els raigs X difracten en els materials i produeixen difractogrames característics que actuen com a empremtes digitals. El difractograma reflecteix l'estructura cristal·lina del material i s'interpreta amb l'ajuda d'una base de dades.

La tècnica s'utilitza per obtenir informació de l'estructura, la composició i l'estat dels materials policristal·lins. A banda de la identificació i quantificació de les fases cristal·lines, també s'utilitza en estudis amb temperatura variable, mesures dels paràmetres de cel·la, grau de cristal·linitat, càlcul d'esforços residuals, estudis de textures i anàlisis d'estructures cristal·lines.

2.2.6.1. Equip del SRCiT URV

Per a l'anàlisi de les mostres al Servei de Recursos Científics i Tècnics (SRCiT) de la URV es va utilitzar l'equip Bruker-AXS D8-Discover equipat amb un feix paral·lel incident (Göbel mirror), un goniòmetre vertical θ - θ , una plataforma motoritzada en X, Y i Z, i un sistema general d'àrea de difracció (GADDS).

Per analitzar les mostres en forma de fil, es varen tallar trossos de 10mm i es varen posicionar un al costat de l'altre per tenir una superfície suficient per analitzar. Les mostres es varen col·locar directament en el porta mostres i l'àrea d'interès es va seleccionar amb l'ajuda del sistema de centrat per vídeo-làser. El sistema de col·limador de raigs X va permetre analitzar zones amb un diàmetre de 500 μ m. El difractograma es va mesurar amb radiació CuK α a 40 kV i 30 mA per generar la suficient radiació Cuk α . El detector GADDS HI-STAR és un comptador multicable proporcional amb una mida de 30x30cm d'ample i de 1024x1024 píxels. Cada "frame" es va enregistrar (difractograma en 2D) cobrint un angle de 26-55° (2 θ) amb una distància mostra-detector de 15cm. El temps d'exposició va ser de 300s per cada frame i es va γ -integrar per generar el difractograma convencional d'intensitat en funció de 2 θ . La identificació de les fases cristal·lines es va realitzar per comparació del difractograma amb la base de dades del centre internacional de dades de difracció (ICDD)(versió 2007) mitjançant el programari Diffracplus Evaluation software (Bruker 2007).

El control de la temperatura es va realitzar mitjançant la plataforma porta mostres MRI BTS de baixa temperatura. Per avaluar els canvis de la microestructura en tot el rang de temperatures de la transformació es varen adquirir els mapes 2D des de la temperatura de 100°C, cada 5°C fins a 0°C amb una velocitat de refredament de 2°/min. L'atmosfera utilitzada va ser aire en tot l'experiment. A la figura 2.13 es pot veure una imatge de l'equip utilitzat.

L'equip d'investigació ja havia treballat amb aquest equip per a l'anàlisi de mostres NiTi i el senyal obtingut dels difractogrames és suficient per detectar les principals fases presents en la mostra. Amb aquestes dades, el grup de recerca ha realitzat diferents publicacions referents a la quantificació de les fases presents en l'evolució de la transformació directa i inversa (Urbina et al., 2013, 2010a, 2010b).



Figura 2.13. Imatge de l'equip de difracció de raigs X (XRD) dels SRCiT de la URV Bruker D8 Discover

En aquesta tesi, per avaluar la influència de la temperatura del tractament tèrmic i per relacionar el comportament macroscòpic amb els canvis de la microestructura, no era possible la quantificació de les fases minoritàries (precipitats) amb l'equip URV, tal i com s'explica en el capítol 3. A més a més, amb l'equip dels SRCiT de la URV la penetració dels raigs X a la mostra és de només 10 micres i per tant, no és tant representatiu del comportament global del material. Per aquest motiu, es va sol·licitar un experiment en una convocatòria del sincrotró ALBA amb finançament i donat l'interès de l'experiment es va concedir finançament per realitzar un experiment a la línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) durant 72 hores contínues. Amb l'experiment realitzat al sincrotró es varen poder quantificar les fases amb menor presència, i també va permetre avaluar altres paràmetres com són l'índex de textura, la microdeformació i la mida del cristallet.

2.2.6.2. *Línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) del Sincrotró ALBA*

La línia de llum BL04-MSPD del sincrotró ALBA és la dedicada a la difracció de pols d'alta resolució i difracció de pols d'alta pressió mitjançant cel·les d'enclusa de diamant. La línia opera entre 8 i 50 keV. Aquest rang d'energies cobreix adequadament el rang desitjable per a gairebé qualsevol experiment de difracció de pols. Per donar cabuda a les diferents tècniques experimentals hi ha dues estacions experimentals, una dedicada a la difracció de pols d'alta resolució i l'altra dedicada als experiments d'alta pressió. Les dades tècniques de la línia estan exposades a la taula 2.4.

Rang d'energia fotònica	8 - 50 keV
Flux a la mostra	$\sim 4 \cdot 10^{12}$ ph/s
Resolució	$2 \cdot 10^{-4}$
Mida del feix a la mostra	1,5 x 5 mm ² fins a 0,015 x 0,015 mm ²
Divergència del feix a la mostra	Variable
Detector Mythen (PSI Detector group/Dectris)	6 Moduls (Dectris/PSI Detectors group) Strip-pitch 50 µm Radi 550mm Rang d'angle cobert 40° Rang d'energia 8 - 30 keV

Taula 2.4. Dades tècniques de la línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) del sincrotró ALBA

A causa de la gran quantitat de reflexions que es produeixen a les mostres NiTiCu i que l'alçada dels pics de reflexió de fases menors presents (carburs, precipitats), fa falta alta resolució per identificar la presència d'altres fases com són els precipitats. Per aquest motiu es va utilitzar la part de la línia dedicada a la difracció de pols d'alta resolució.

Les mostres per analitzar es varen polir prèviament per eliminar qualsevol resta de l'òxid superficial i es varen tallar a una longitud de 30mm. Per subjectar la mostra al sistema de gir que permet analitzar la proveta de forma global, es varen muntar les mostres en un capil·lar que es subjectava magnèticament (figura 2.14). La temperatura de la mostra es va controlar mitjançant un sistema d'aire forçat Oxford Cryostream 700 series (que permet treballar des de -193 fins a 227°C amb una rampa màxima de 6°C/min).

Els difractogrames es varen mesurar en estat austenític (120°C) per tenir un difractograma més clar que permetés identificar els pics de reflexió d'altres fases. El detector utilitzat (figura 2.15) va ser el MYTHEN, que cobreix 40° en 2θ. Aquest detector està format per sis mòduls (Dectris/PSI Detectors group) situats a 550mm de la mostra i amb un Strip-pitch de 50µm. La longitud d'ona més curta va ser 0,41322547Å (≈30 keV) en funció del detector utilitzat i el monocromador de cristall Si 111. La longitud d'ona 0,4132(1) Å es va determinar mitjançant les posicions dels pics del Si del NIST (SRM 640b). L'amplada del feix va ser de 3mm i l'alçada de 0,5mm, cobrint una part suficient de la mostra per tenir resultats globals. A més a més, el fet de tenir la mostra girant permet tenir una bona estadística de resultats que millora l'exactitud dels resultats. Els difractogrames es varen mesurar amb un angle 2θ de 0,6 a 62,70° i un temps d'exposició de 60s.

Abans de les anàlisis, es varen analitzar dos Standard a temperatura ambient (LaB₆ (SRM 660a) i el NAC (Na₂Ca₃Al₂F₁₄)) per trobar la funció de resolució instrumental del difractòmetre.

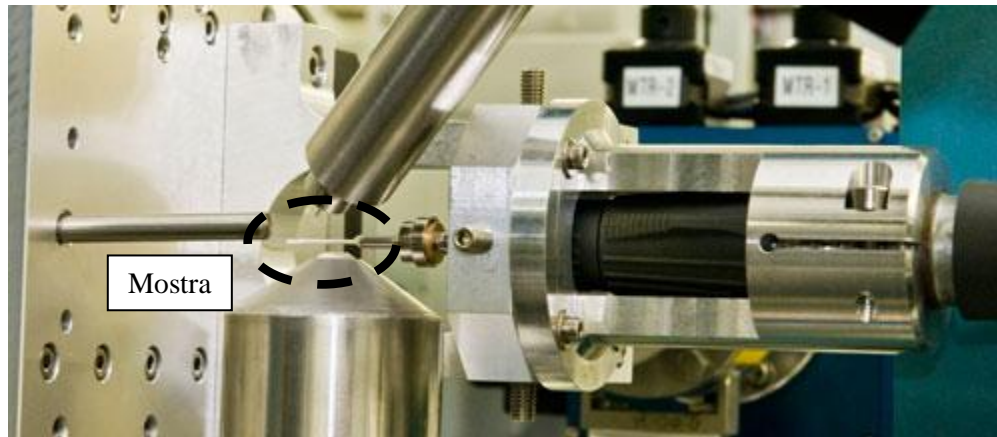


Figura 2.14. Muntatge de la mostra amb el capil·lar a l'equip de difracció de raigs X de la línia BL04-MSPD del sincrotró ALBA



Figura 2.15. Sensor de detecció de la línia BL04-MSPD del sincrotró ALBA

Els resultats obtinguts mitjançant la tècnica de la difracció de raig X es mostren a l'apartat 3.4.3 del capítol 3 i a l'apartat 4.3 del capítol 4.

2.2.7. Microduròmetre

Per avaluar el canvi de duresa produït pels diferents tractaments tèrmics i els diferents ciclatges termomecànics es va utilitzar un microduròmetre WILSON-WOLPERT 401MVA (veure figura 2.16) amb un empremtador microvickers de 500g.



Figura 2.16. Microduròmetre WILSON-WOLPERT 401MVA

Per avaluar la duresa es va seguir el procediment de la norma ISO 6507-1:2005. En aquesta norma s'indica que en el cas de mesura de duresa en cilindres, s'ha de realitzar la mesura amb una inclinació de 45° , de manera que cap diagonal quedi alineada amb l'eix longitudinal i així, la longitud de les dues diagonals sigui el més similar possible i no hi hagi errors per la geometria de la mostra. A la figura 2.17 es mostra una empremtada amb la mesura de les diagonals.

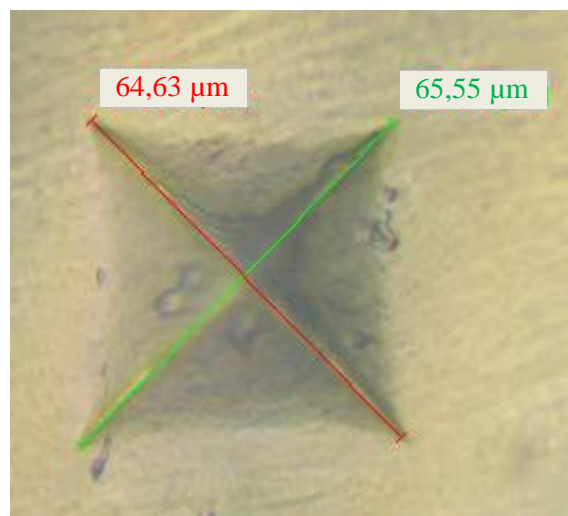


Figura 2.17. Empremta realitzada en l'assaig de duresa amb empremtador microvickers i càrrega de 500g amb la mesura de les diagonals.

Per reduir al mínim la incertesa de resultats, per a cada valor de duresa es varen fer 10 empremtades, amb un posterior càlcul estadístic per avaluar la desviació i es varen trobar els límits superior i inferior amb un interval de confiança del 95%. Per avaluar si el canvi de duresa entre mostres era significatiu es va realitzar un test de Tukey HSD (honestly significant difference).

Els resultats obtinguts amb el microduròmetre es mostren a l'apartat 3.2.2 del capítol 3 i a l'apartat 4.2.4 del capítol 4.

2.2.8. Cambra tèrmica

La cambra tèrmica és una part fonamental dels assaigs termomecànics a tensió constant. La cambra tèrmica utilitzada va ser la FRIOCELL 707 de MMM Group, aquesta cambra de gran capacitat, permet realitzar els assaigs en el seu interior, fent possible la variació de temperatura des de 0°C fins a 115°C, amb una rampa de 0,5°C/min. La cambra permet la programació dels cicles tèrmics i per tant es pot fer l'adquisició de senyal de temperatura, extensòmetre i resistivitat de forma contínua, durant tots els cicles. A la figura 2.18 es pot veure una imatge de l'exterior i de l'interior de la cambra tèrmica.



Figura 2.18. Imatge de l'exterior i l'interior de la cambra tèrmica FRIOCELL 707

La cambra tèrmica va permetre realitzar els assaigs amb ciclatge tèrmic sense càrrega per avaluar les temperatures de transformació i també va permetre avaluar el ciclatge termomecànic amb configuració de tensió constant mitjançant la mesura de la deformació o el canvi de resistència elèctrica. Els resultats d'aquests assaigs es mostren a l'apartat 3.1.1 del capítol 3 i als apartats 4.1 i 4.2.1 del capítol 4.

2.2.8.1. Extensòmetre

Per mesurar la deformació que es produeix en els ciclatges termomecànics a tensió constant es va utilitzar un extensòmetre desenvolupat anteriorment pel grup de recerca que permet mesurar grans deformacions ($\pm 5\%$) dintre del rang de temperatures utilitzat (des de 0 fins a 115°C). Per a més informació respecte a l'extensòmetre es pot consultar la tesi de la Dra. Cristina Urbina del mateix grup de recerca (Urbina Pons, 2011). A la figura 2.19 es pot veure una imatge de l'extensòmetre utilitzat.

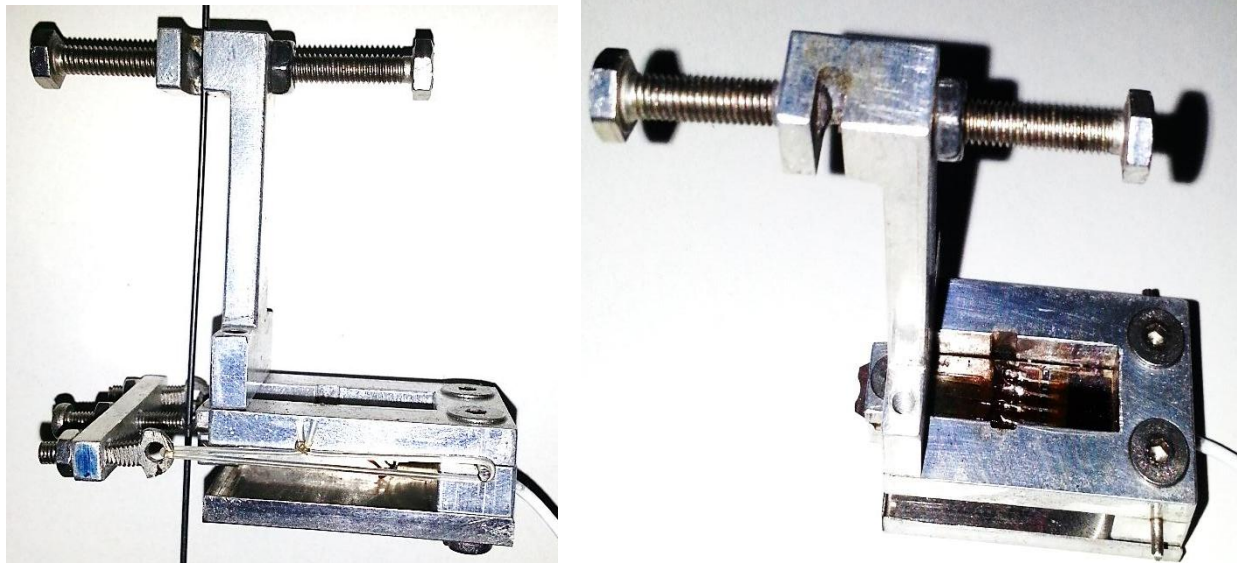


Figura 2.19. Extensòmetre desenvolupat pel grup de recerca utilitzat en els assaigs a tensió constant a l'interior de la cambra tèrmica. Figura esquerra, vista amb proveta i figura dreta, vista sense proveta.

Els resultats obtinguts amb l'extensòmetre es mostren als apartats 4.1 i 4.2.1 del capítol 4.

2.2.8.2. Multímetre per mesura de resistivitat

Per mesurar el canvi de resistivitat que es produeix amb el canvi de fase en els ciclatges termomecànics a tensió constant o amb el ciclatge tèrmic a tensió zero es va utilitzar un multímetre HP 34401A Agilent amb configuració de 4 fils. Amb aquesta configuració es fa passar un corrent molt petit (1mA) que no fa variar la temperatura de la mostra i s'aconsegueix una precisió de lectura del $0,003\%$. A la figura 2.20 es pot veure el model de multímetre utilitzat i a la figura 2.21 es pot veure la configuració utilitzada per a la mesura de la resistència elèctrica de les mostres.



Figura 2.20. Multímetre HP 34401A Agilent utilitzat per a la mesura del canvi de resistència elèctrica amb el ciclatge termomecànic a l'interior de la cambra tèrmica.

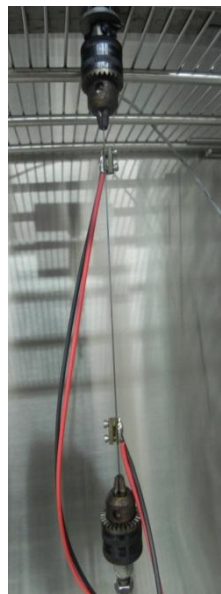


Figura 2.21. Configuració utilitzada per a la mesura de la resistència elèctrica de les mostres amb el multímetre HP 34401A Agilent

Els resultats de la mesura del canvi de resistivitat es mostren a l'apartat 3.1.1 del capítol 3 i als apartats 4.1 i 4.2.1 del capítol 4.

2.2.9. Equip universal d'assaig amb cambra tèrmica

Per a l'assaig de les provetes a tracció es va utilitzar un equip que ja ha estat adaptat a les característiques dels assaigs a tracció per aliatges amb memòria de forma pel grup d'investigació (Urbina Pons, 2011). L'equip està format per una màquina Zwick model 1445 amb una capacitat de 10kN i una carrera màxima de 1460mm amb l'adaptació d'una cambra tèrmica i unes mordasses especials (veure figura 2.22 i 2.23). A continuació es descriuen els components de la màquina:

- **Cèl·lula de càrrega, EA18-350:** disposa de dues cèl·lules de càrrega (10 kN i 500 N).
- **Extensòmetre:** de la marca Postfach 4350, té una separació entre pinces de 50mm i un increment de longitud de 60mm fins al trencament de la peça. És apte per assaigs a alta i baixa temperatura.
- **Motor d'accionament del carro E 642 B:** funciona amb corrent contínua i transmet la potència a través d'un sistema de politges fins el cargol sens fi que permet el moviment del carro des de 0,5 fins a 1000mm/min en descens, i de fins a 2000mm/min en retorn del carro.
- **Software i perifèrics:** disposa d'un software per a l'adquisició i control de la seqüència d'assaig, permetent la seva automatització.
- **Cambrà tèrmica:** Per a l'assaig a diferents temperatures dels fils SMA es necessita una cambrà tèrmica adaptada a la màquina d'assaig. El grup d'investigació va dissenyar i fabricar una cambrà tèrmica adaptada a l'equip d'assaig. Aquesta cambrà (figura 2.22) és apta per treballar entre -40°C i 250°C (encara que a l'actualitat, la instal·lació de fred no està disponible).

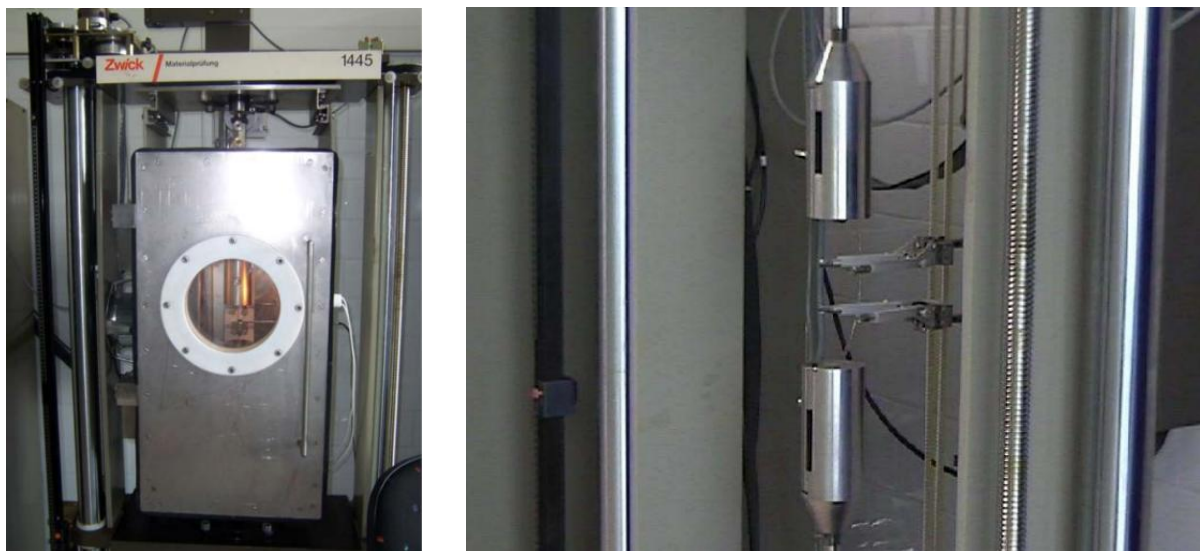


Figura 2.22. Equip universal d'assaig amb cambrà tèrmica (Zwick). Imatge esquerra, cambrà tèrmica muntada a la màquina Zwick i imatge dreta, imatge sense cambrà tèrmica per visualitzar les mordasses i l'extensòmetre.



Figura 2.23. Equip universal d'assaig amb cambra tèrmica (Zwick). Conjunt complet: màquina de tracció, cambra tèrmica i sistema d'adquisició de dades

Els resultats obtinguts amb l'equip universal d'assaigs amb cambra tèrmica es mostren a l'apartat 3.5 i 3.6 del capítol 3.

2.2.10. Equip universal d'assaig

Per a l'assaig a temperatura ambient de les provetes en forma de fil i de tub s'ha utilitzat un altre equip universal d'assaig, l'equip Hounsfield H10KS (veure figura 2.24). Aquest equip permet fer alguns assaigs no possibles amb l'equip exposat anteriorment (Zwick), ja que no disposa de cambra tèrmica i permet així realitzar desplaçaments més grans. Al mateix temps, les adaptacions de l'equip Zwick, varen incrementar la distància entre el carro i la mordassa de fixació de la proveta, fent així més difícil els assaigs a compressió. Per contra, l'equip Hounsfield, permet aplicar directament la càrrega en compressió a la mateixa cèl·lula de càrrega, fent mínima la distància entre el carro i la fixació de la proveta. Aquesta distància és determinant en els assaigs a compressió per grans forces de treball i per aquest motiu s'han realitzat en aquest equip els assaigs de compressió amb grans càrregues. En aquest equip s'ha treballat amb el desplaçament de carro per als assaigs de fils fins a trencament o bé amb un extensòmetre per verificar la mesura amb les galgues extensomètriques per als assaigs de compressió amb tubs. A la taula 2.5 es mostren les característiques tècniques de l'equip.



Figura 2.24. Equip universal d'assaig (Hounsfield H10KS)

Capacitat	10 kN
Espai entre columnes	405 mm
Cèl·lules de càrrega	des de 5N fins a 10kN
Màxim desplaçament de carro	1100 mm
Rang de velocitat d'assaig	0,001-1000 mm/min
Capacitat a màxima velocitat	5kN
Dimensions	1600x650x450 mm
Pes	115

Taula 2.5. Dades tècniques de l'equip universal d'assaigs (Hounsfield H10KS)

Els resultats obtinguts amb l'equip universal d'assaigs es mostren a l'apartat 3.2.1 i 3.6 del capítol 3.

2.2.11. Galgues extensomètriques i equip d'adquisició

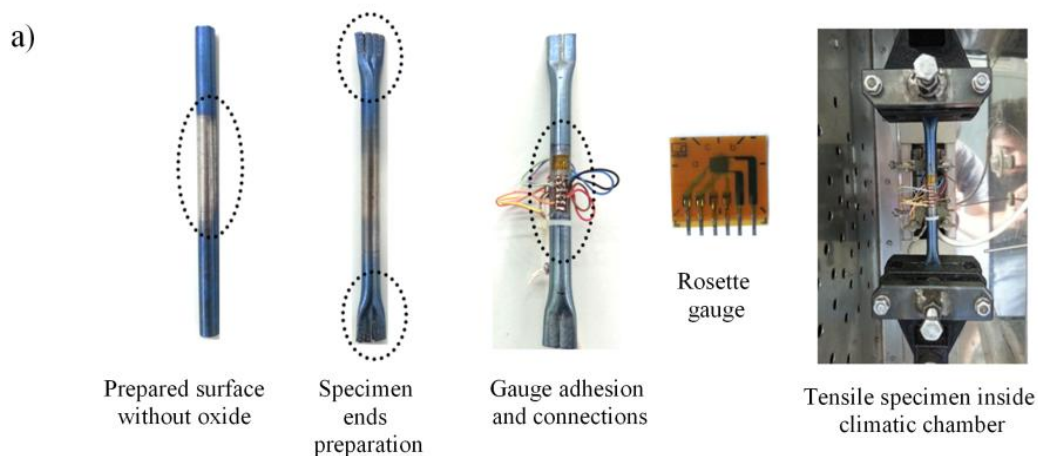
Per a l'avaluació de la relació entre la deformació transversal i longitudinal i la asimetria de comportament en tracció i compressió de l'aliatge NiTiCu, es varen realitzar assaigs on es mesurava la deformació amb galgues extensomètriques. Per a la mesura de SMA amb galgues extensomètriques s'han de fer una sèrie de consideracions, com per exemple, que les deformacions a analitzar són superiors a les dels materials convencionals i provocarà que les galgues només siguin d'un sol ús i l'adquisició de dades en la recuperació de la deformació sigui limitada. L'adhesiu a utilitzar ha de suportar aquest nivell de deformació, per aquest motiu es va utilitzar cianoacrilat i una deformació màxima del 5%. Una segona consideració és la mida i la disposició de la galga. En produir-se la deformació dels SMA, un cop s'inicia

la transformació a martensita induïda per tensió hi ha una propagació de la transformació al llarg de la proveta. Aquest fenomen de propagació fa que la deformació difereixi en consideració per a diferents punts de la proveta i per tant només puguem avaluar les deformacions en un punt, per aquest motiu es va utilitzar una configuració de galgues en roseta amb disposició sobreposada per analitzar les tres galgues la deformació del mateix punt. Per la mida dels tubs utilitzats es varen buscar les galgues més petites possibles, amb una mida de galga de 2mm model FRA-2-11 de Tokyo Sokki Kenkyujo Co. Ltd (TML). A la taula 2.6 es mostren les característiques de les galgues utilitzades.

Denominació	FRA-2-11
Longitud/ample de galga	2/0,9 mm
Resistència	120 ohms
Diàmetre del suport	7 mm
Factor de galga	2,1/2,1/2,1 $\pm 1\%$
Compensació per temperatura	11,8 $\cdot 10^{-6}$ /°C
Sensibilitat transversal	0,2%

Taula 2.6. Dades tècniques de les galgues extensomètriques utilitzades

Per a l'assaig a tracció dels tubs amb galgues extensomètriques es va realitzar una preparació dels extrems dels tubs per poder fer una subjecció sense lliscament. Aquesta preparació va consistir en aixafar els extrems del tub de forma que es convertís en dues superfícies planes que permetessin la subjecció amb mordasses amb mandíbules estàndard. A la figura 2.25a es pot veure la configuració utilitzada per als assaigs de tracció. Per a l'assaig a compressió, es va tallar els tubs a una longitud de 75mm per disminuir els efectes de vinclament que es produeixen per forces elevades. Per minimitzar els efectes de les subjeccions dels tubs i possibles desalineaments entre el pla d'aplicació de la càrrega i el pla del tub, es varen interposar unes esferes de connexió entre les mordasses i el tub per aplicar la càrrega de compressió. A la figura 2.25b es pot veure la configuració utilitzada per als assaigs de compressió.



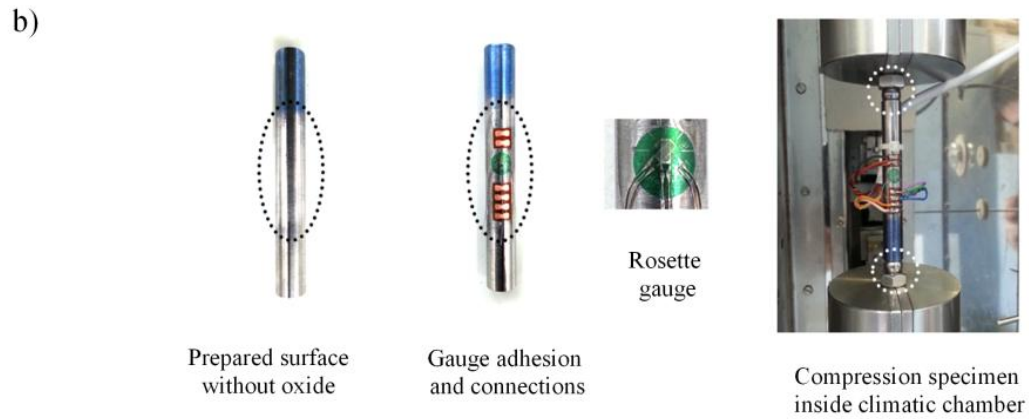


Figura 2.25. Galgues extensomètriques utilitzades en els tubs a) configuració per a l'assaig a tracció i b) configuració per a l'assaig a compressió

L'adquisició de dades de les galgues extensomètriques i la cèl·lula de càrrega es va fer de forma conjunta amb l'equip P3 de la casa Vishay (veure figura 2.26), d'aquesta manera les dades de les galgues (deformació) i les dades de cèl·lula de càrrega (d'on s'obté la tensió) s'obtenen simultàniament. La velocitat de l'assaig va ser molt baixa ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) per no tenir afectacions de la velocitat d'aplicació de la càrrega i per aquest motiu es van poder fer adquisicions de les dades cada segon. A la taula 2.7 es mostren les característiques de l'equip d'adquisició extensomètric.

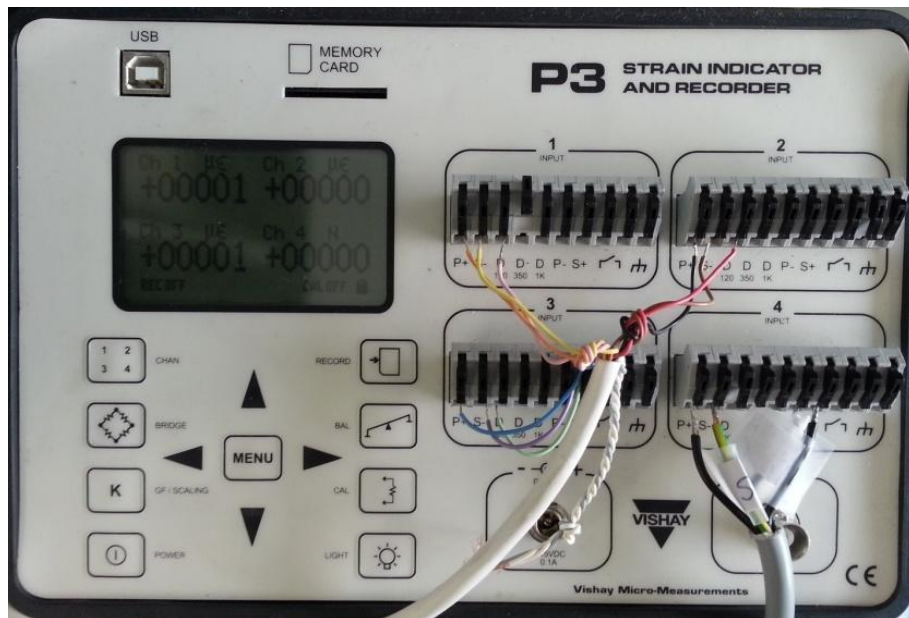


Figura 2.26. Equip d'adquisició extensomètric (P3 de Vishay)

Capacitat	4 canals independents
Lectura	Directa en LCD i emmagatzematge en tarja memòria SD
Configuracions	Quart/Mig/Pont Complert Compensació de pont interna
Galgues	120/350/1000 ohms
Calibratge	Automàtica per centrat del 0
Rang	$\pm 31000 \mu\epsilon$ (amb factor de galga 2)
Precisió	$\pm 0,1\%$
Rang de factor de galga	0,5-9,9
Excitació del pont	1,5 VDC

Taula 2.7. Dades tècniques de l'equip d'adquisició extensomètric (P3 de Vishay)

Els resultats obtinguts mitjançant les galgues extensomètriques es mostren a l'apartat 3.6 del capítol 3

2.2.12. Adquisició de dades en assaigs realitzats a la cambra tèrmica

En els assaigs realitzats a la cambra tèrmica FRIOCELL 707 (punt 2.2.8 del present capítol) s'ha de registrar l'adquisició de tres variables (temperatura, deformació i resistència elèctrica) amb tres equips diferents. L'assaig a la cambra tèrmica es realitza a una velocitat de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ des de 0 fins a 115°C , els tres senyals s'han d'enregistrar simultàniament cada 10s (cada $0,083^\circ\text{C}$) i de forma ininterrompuda durant els 50 cicles tèrmics (16 dies), i per tant, per un assaig de 50 cicles tèrmics s'enregistren unes 150000 vegades les tres variables. Per fer aquesta adquisició s'ha optat per una opció de baix cost i totalment configurable mitjançant una adquisició simultània dels diferents equips utilitzats. L'adquisició de les dades del resistència elèctrica del multímetre HP Agilent 34401A es va fer pel port sèrie del PC. L'adquisició del senyal de deformació es va fer a partir de l'adquisició del senyal analògic amb una tarja USB 6009 de National Instruments, (prèvia construcció d'una tarja de tractament del senyal del extensòmetre (veure punt 2.2.8.1) amb un amplificador extensomètric de baix cost (referència 846-171 de RS)). L'adquisició de la temperatura es va fer amb a la tarja USB-TC01 de National Instruments, on es va connectar un termoparell tipus K. A la figura 2.27 es poden veure les dues targes d'adquisició de senyal de National Instruments i a la figura 2.28 i 2.29 es pot veure l'esquema de connexió entre l'extensòmetre i l'amplificador.

Per fer una adquisició simultània i l'enregistrament de les dades es va realitzar el disseny d'un programi amb LabView on es passen les dades en cada adquisició (cada 10 segons) a un full de càlcul. A la figura 2.30 es pot veure la interfície del programa on es realitza el calibratge (referència zero en deformació a l'inici de l'assaig i nom del full de càlcul on es guardaran totes les dades) i es visualitza l'evolució de la deformació i la resistència elèctrica amb la temperatura mentre es realitza l'assaig. A la figura 2.31 es pot veure una imatge del diagrama de blocs del programa realitzat amb Labview.

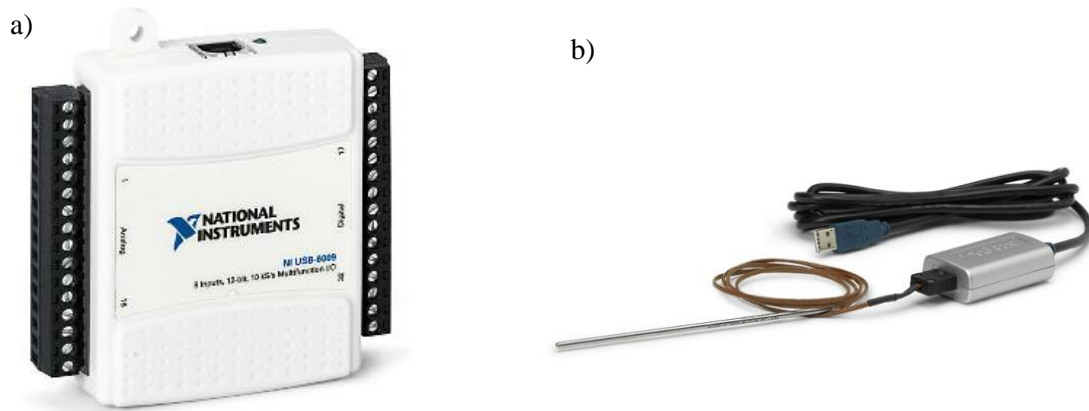


Figura 2.27. Targes d'adquisició de National Instruments. a) tarja 6009 per a l'adquisició de la deformació i b) tarja per a l'adquisició del senyal de temperatura.

L'amplificador extensomètric utilitzat està pensat per adquirir una deformació màxima del 4%, per a superar aquest valor de deformació sense saturació de l'amplificador es va modificar la resistència que defineix el guany de l'amplificador. Per tenir un guany menor s'ha introduït una resistència en paral·lel (R_{1B}) del mateix valor a l'existent resistència R_1 (100k Ω), obtenint un guany de 500 enlloc de 1000 i permetent l'adquisició de deformacions superiors al 8%. A la figura 2.28 i 2.29 es pot veure l'esquema elèctric de connexió de l'extensòmetre a l'amplificador, així com les modificacions mitjançant la resistència per modificar el guany i el transformador utilitzat per a l'alimentació de l'amplificador.

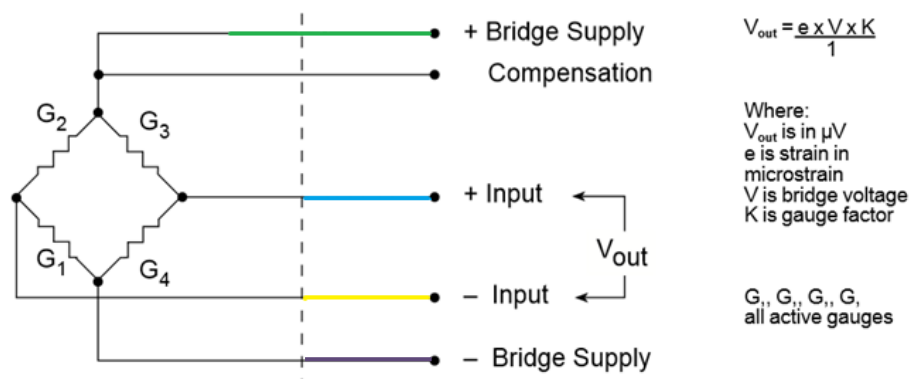


Figura 2.28. Diagrama de connexió del pont de Wheatstone de l'extensòmetre a l'amplificador

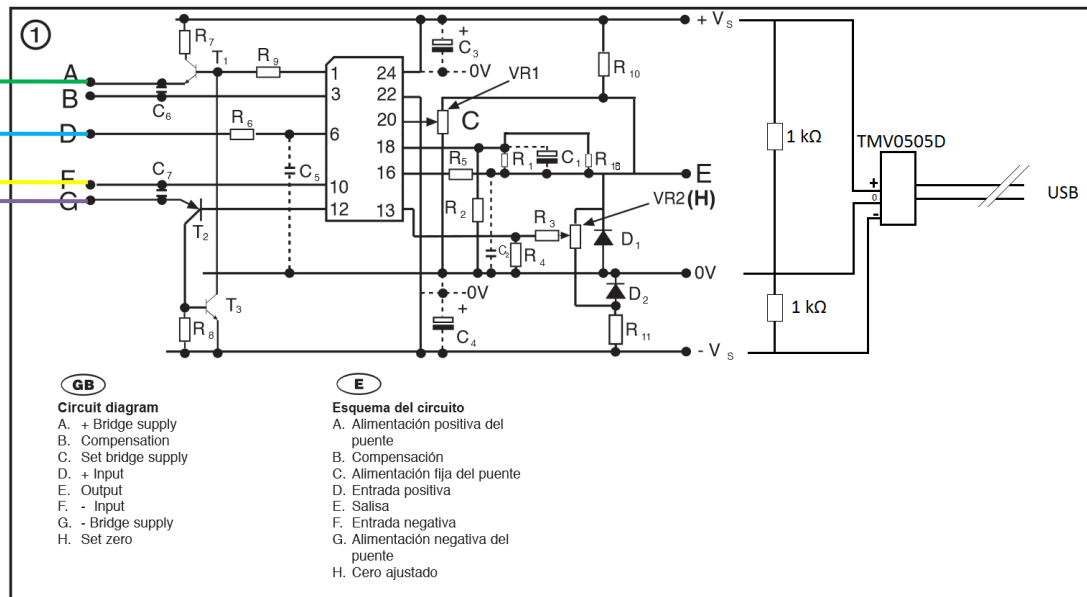


Figura 2.29. Esquema elèctric de l'amplificador extensomètric utilitzat

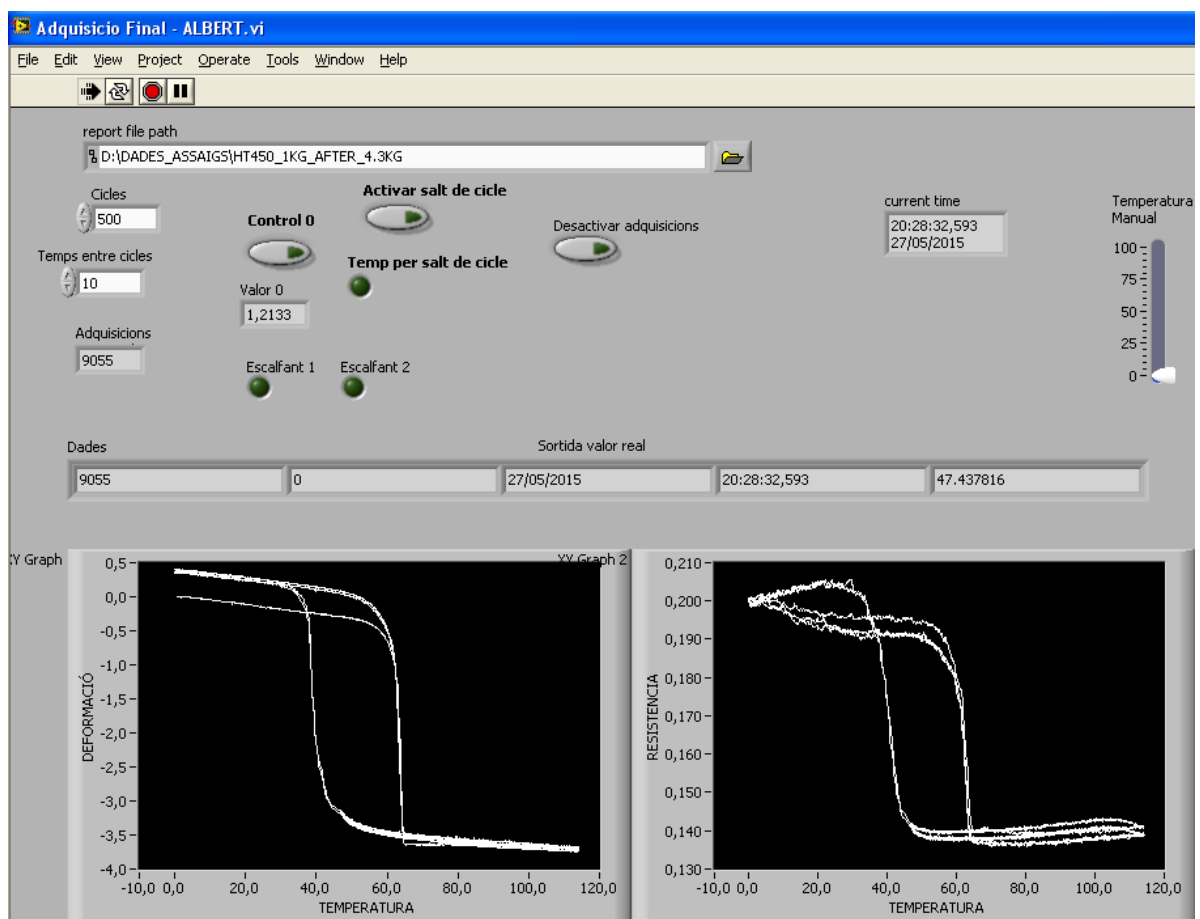


Figura 2.30. Interfície del programa per a l'adquisició de dades dels assaigs a tensió constant amb ciclatge tèrmic

Els resultats dels assaigs a la cambra tèrmica amb l'adquisició de dades personalitzada es mostren a l'apartat 3.1.1 del capítol 3 i als apartats 4.1 i 4.2.1 del capítol 4.

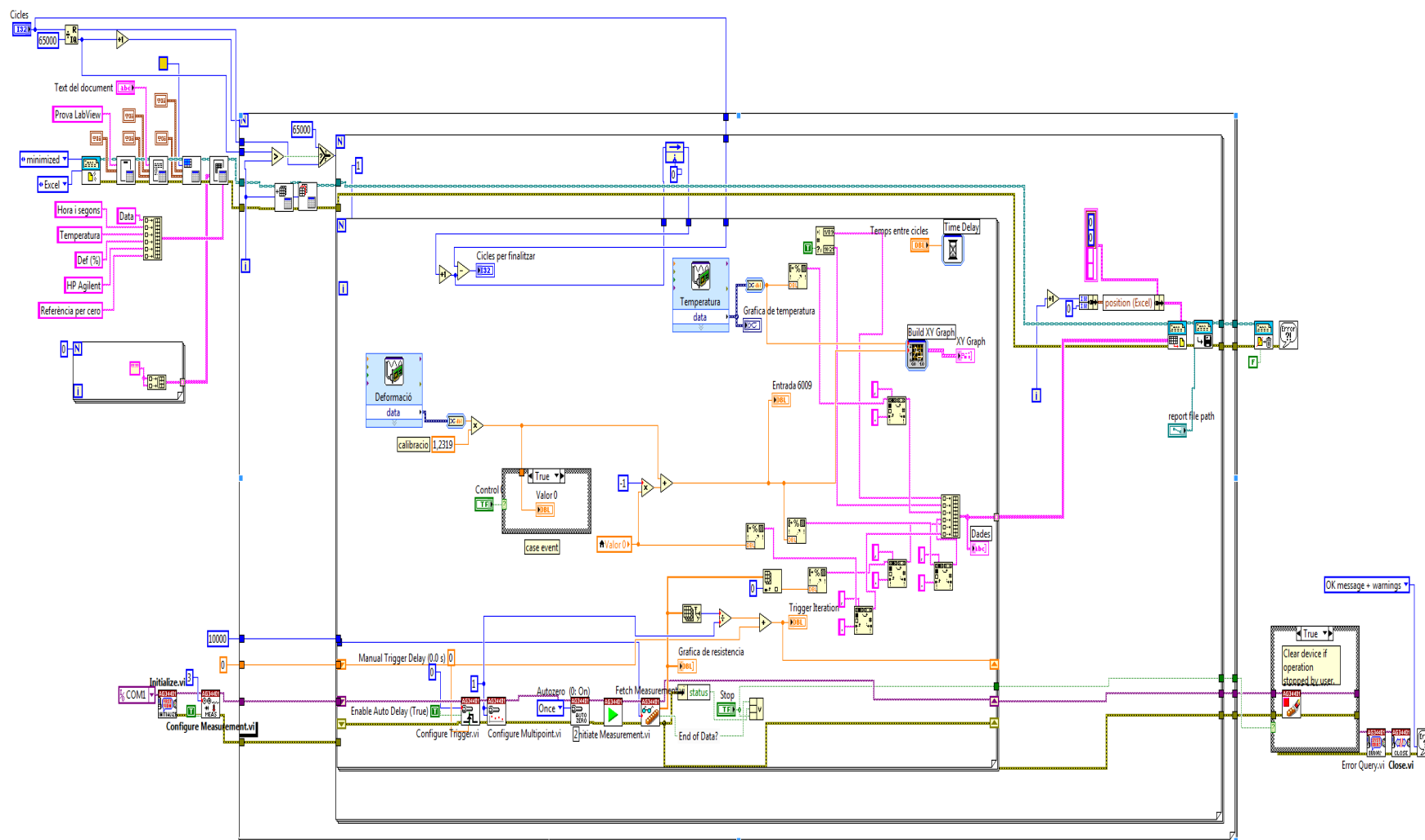


Figura 2.31. Diagrama de blocs del programa realitzat per a l'adquisició de dades dels assaigs a la cambra tèrmica

3. C

ARACTERITZACIÓ DE LES PROPIETATS TERMOMECAÑIQUES

Aquest capítol inclou la caracterització termomecànica de les propietats de l'aliatge amb memòria de forma NiTiCu. En primer lloc s'ha analitzat la transformació martensítica mitjançant la mesura de canvi de resistència elèctrica i a partir dels canvis calorimètrics que es generen en la transformació. Posteriorment, s'ha avaluat el comportament mecànic a temperatura ambient (estat martensític) en funció de la temperatura de tractament tèrmic (HT), mitjançant assaigs a tracció fins a trencament i l'anàlisi de la microduresa. Per avaluar les propietats de la microestructura i la transformació martensítica s'han realitzat assaigs amb un equip dinamomecànic (DMA) i finalment s'ha fet un estudi de la microestructura mitjançant microscòpia òptica, electrònica i per difracció de raigs X.

La nomenclatura utilitzada per a la referència a les provetes en funció de la temperatura del tractament tèrmic és la formada pel prefix HT (de tractament tèrmic) seguit de la temperatura en °C, obtenint així un màxim de set possibles opcions: HT400, HT450, HT500, HT550, HT575, HT600 i HT650.

3.1. Temperatures de transformació

En l'estudi dels aliatges amb memòria de forma, una de les principals característiques que defineixen el comportament termomecànic, són les temperatures de transformació (TT). Tal i com s'ha explicat a l'apartat 1.3.8 de tècniques de caracterització del capítol d'introducció, hi ha diferents maneres d'obtenir les TT. Per aquest motiu, s'exposen a continuació les TT a partir de la mesura del canvi de resistència elèctrica amb una velocitat d'escalfament i refredament de 0,5°C/min i les TT obtingudes a partir de la mesura del calor absorbit i cedit en la transformació mitjançant la tècnica de calorimetria diferencial de rastreig (DSC) amb una velocitat d'escalfament i refredament de 10°C/min.

3.1.1. Mesura mitjançant el canvi de resistivitat

A la figura 3.1 es pot observar la variació de la resistència elèctrica amb la temperatura per a tots els tractaments tèrmics i per a tot el rang de temperatura (0-115°C). Tal i com es pot observar a la figura 3.1,

la variació de la resistència elèctrica ens permet identificar la transformació martensítica directa en el refredament i la inversa a l'escalfament. El valor absolut de la resistència elèctrica no és important i per aquest motiu i per fer un gràfic més entenedor, s'ha optat per crear un òfset al valor de resistència que faci que es puguin apreciar tots els gràfics sense sobreposar-se entre ells. Tot i que el senyal obtinguda mostra soroll de fons, també es pot apreciar que la transformació és directa en una etapa, amb el que es confirma una transformació de la fase austenita B2 a la fase martensita B19'. En algunes provetes es pot observar que el valor de la resistència es fa més gran en el refredament, aquest augment no és significatiu de cap transformació ja que és estable en un rang ampli de temperatura i el valor de la resistència es pot veure modificat per canvis en la connexió elèctrica de la proveta. Finalment, també es pot observar que el canvi de resistència elèctrica entre la fase austenítica i la martensítica és similar en totes les provetes i de valor 0,02 ohms. Aquest valor s'ajusta al canvi de resistència produït pel canvi de resistivitat entre la fase austenita ($1 \cdot 10^{-4}$ ohms-cm) i la fase martensita ($8 \cdot 10^{-5}$ ohms-cm) amb la secció del fil de 1mm i una longitud entre connexions elèctriques de 100mm. A continuació es mostra el càlcul de valor de la resistència elèctrica per a l'estat austenític i martensític, aquests càlculs es deriven de l'equació [5] presentada a l'apartat 1.3.8.2 del capítol d'introducció .

$$R_{austenita} = \frac{\rho L}{A} = \frac{1^{-4} \Omega \text{cm} \cdot 10 \text{cm}}{\frac{\pi \cdot 0,1^2}{4}} = 0,127 \Omega \quad \text{Eq [14]}$$

$$R_{martensita} = \frac{\rho L}{A} = \frac{8^{-5} \Omega \text{cm} \cdot 10 \text{cm}}{\frac{\pi \cdot 0,1^2}{4}} = 0,102 \Omega \quad \text{Eq [15]}$$

$$R_{austenita} - R_{martensita} = 0,127 - 0,102 = 0,025 \Omega \quad \text{Eq [16]}$$

Per a una millor visualització de l'evolució de la resistència elèctrica amb la temperatura, a la figura 3.2 es mostra un gràfic amb una sola proveta. En aquest gràfic es pot observar amb major claredat la transformació en una sola etapa comentada en el paràgraf anterior. També es pot observar que en els trams on no hi ha transformació martensítica hi ha una tendència lineal d'augment de la resistència elèctrica amb la temperatura. Aquest increment és molt lleuger i tal i com es pot comprovar a la figura 3.1, gairebé no s'aprecia. En aquest lleuger increment de la resistència elèctrica amb l'augment de la temperatura intervenen diferents factors, els petits canvis de resistivitat amb la temperatura, els petits canvis dimensionals degut al coeficient de dilatació i a possibles restes de transformació de fase més enllà de les temperatures M_f i A_f .

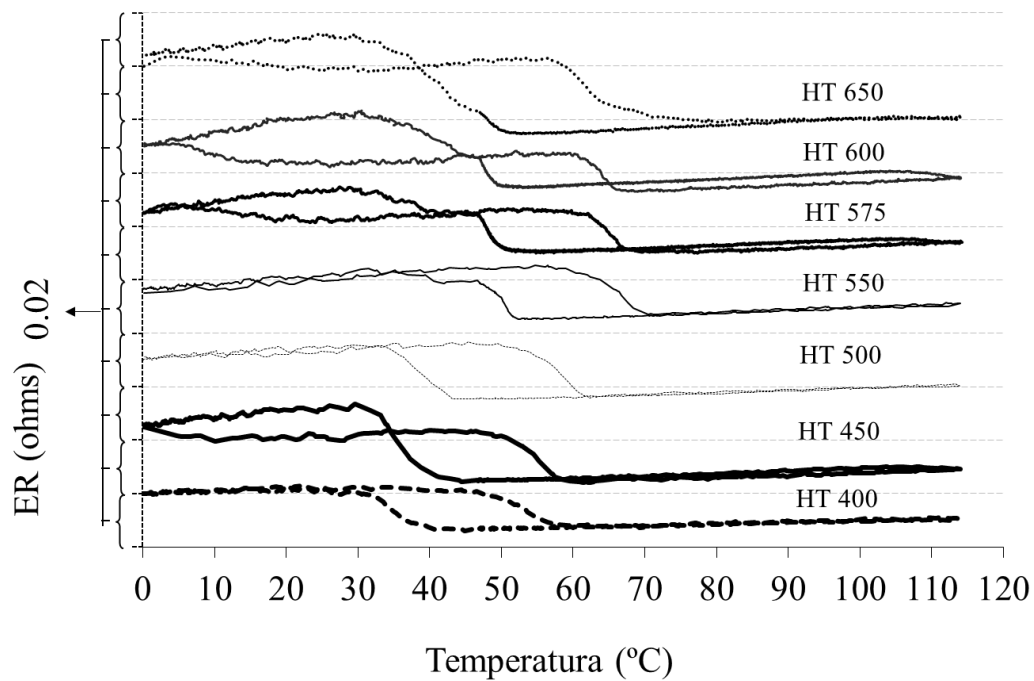


Figura 3.1. Variació de la resistència elèctrica amb la temperatura per tots els tractaments tèrmics, per a la posterior identificació de les temperatures de transformació.

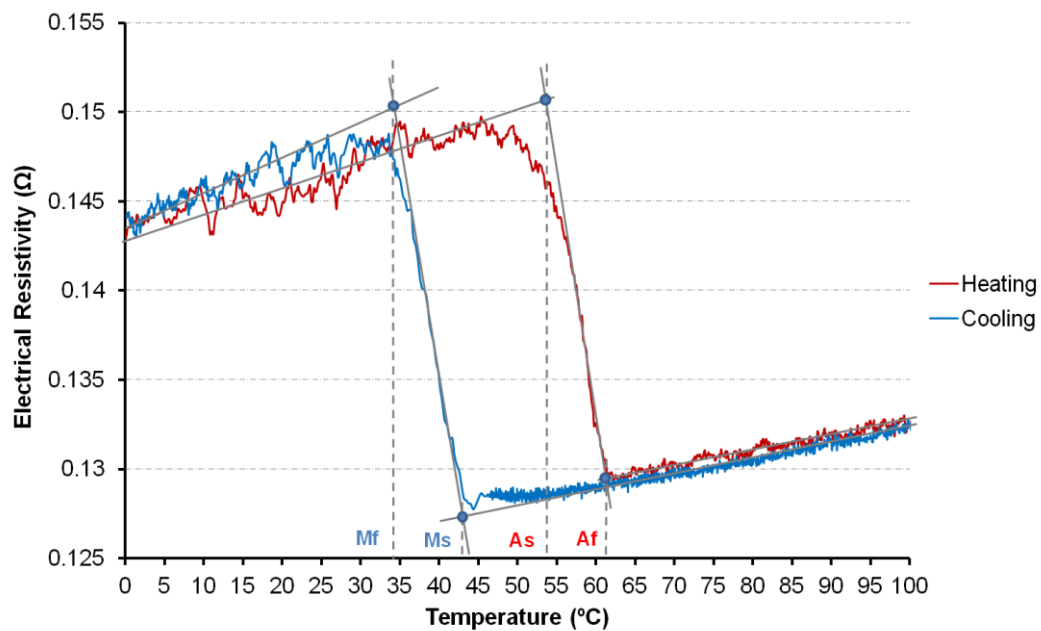


Figura 3.2. Exemple d'obtenció de les temperatures de transformació a partir de l'encreuament de rectes de regressió de parts del gràfic de la variació de la resistència elèctrica amb la temperatura.

Per a una millor visualització de la variació de les temperatures de transformació (TT) amb el tractament tèrmic, a la figura 3.3 es pot observar les temperatures de transformació de tots els tractaments tèrmics,

obtingudes mitjançant el mètode de les tangents (explicat a l'apartat de tècniques de caracterització) i que es pot observar la seva aplicació a la figura 3.2. Hi ha una tendència d'augment de les TT amb l'augment de temperatura del tractament tèrmic fins a la temperatura de 550°C, on s'inicia una baixada de les temperatures amb l'augment de temperatura del tractament tèrmic. En els següents apartats es pot veure una anàlisi amb més detall de les variacions de les temperatures de transformació amb el tractament tèrmic.

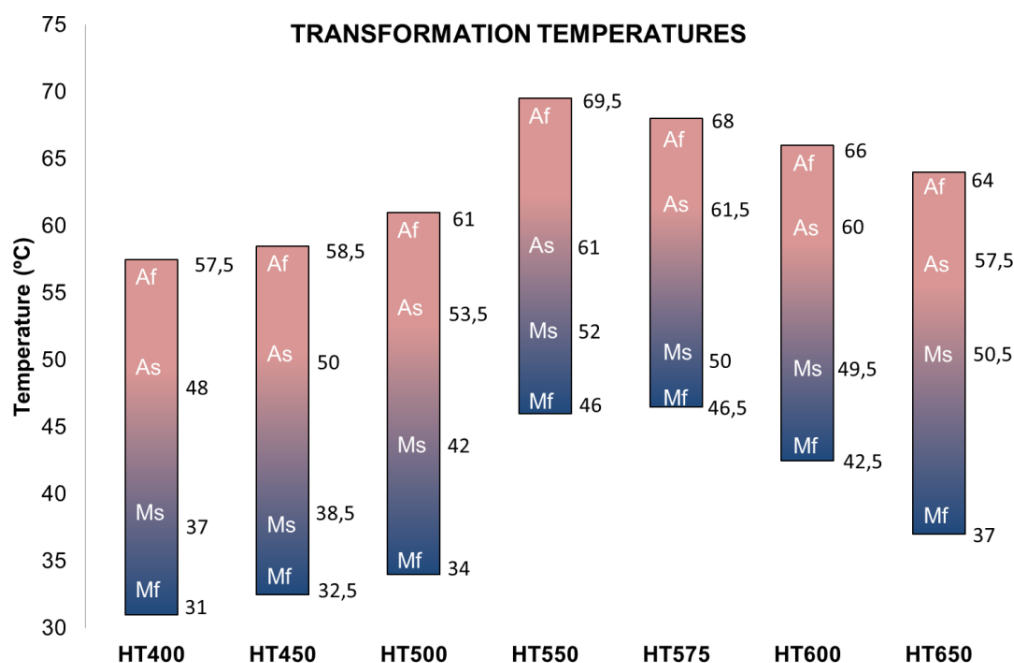
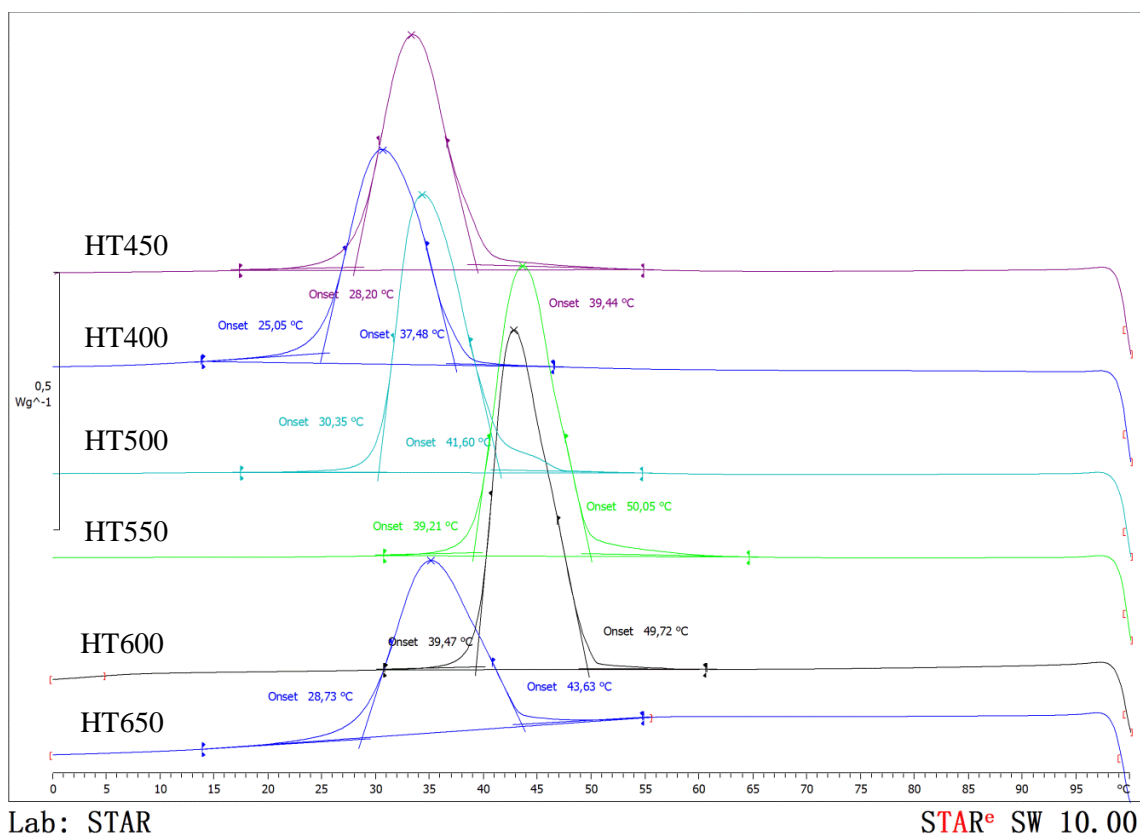


Figura 3.3. Temperatures de transformació obtingudes mitjançant el mètode de la tangent a partir del canvi de resistència elèctrica amb la temperatura.

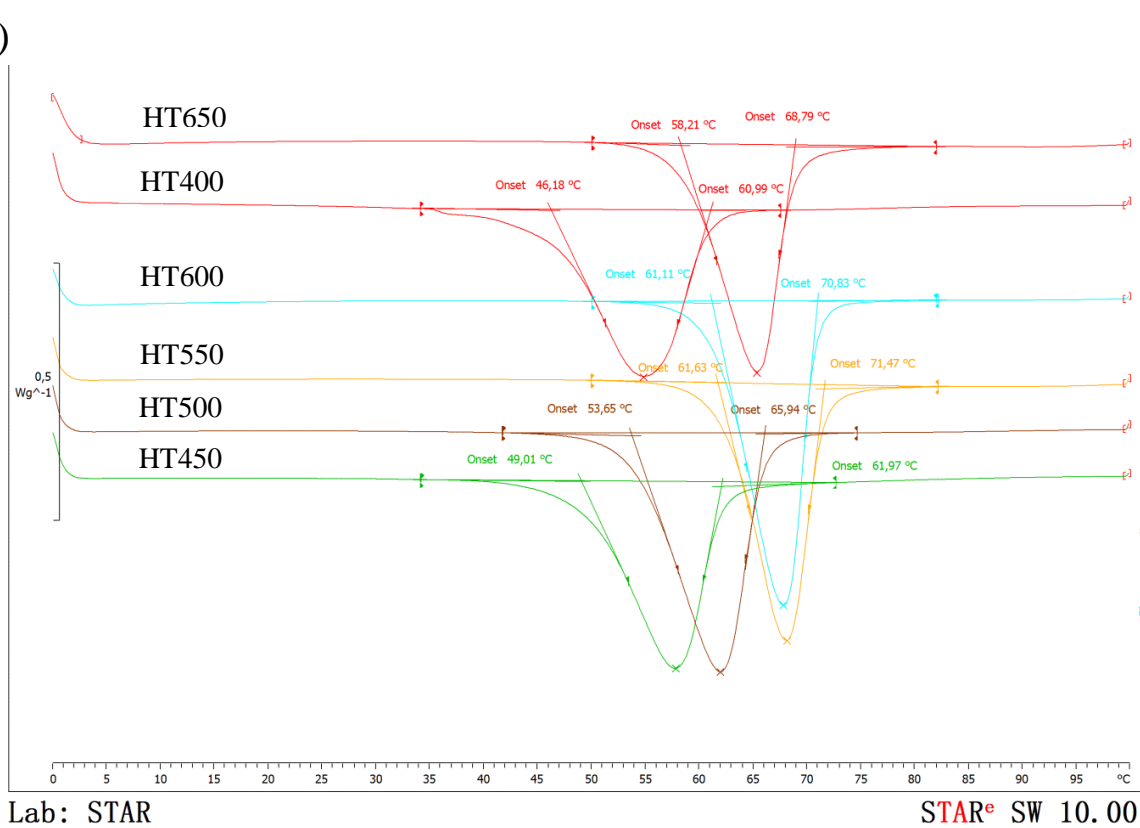
3.1.2. Mesura mitjançant tècniques calorimètriques de rastreig (DSC)

Per analitzar la transformació martensítica de les provetes i els canvis que produeix la temperatura del tractament tèrmic, a més a més de l'anterior estudi mitjançant el canvi de resistivitat del material, també s'ha utilitzat la tècnica de calorimetria de rastreig (DSC). Aquesta tècnica permet obtenir diferents paràmetres de la transformació mitjançant la mesura de l'energia absorbida o cedida en la transformació. A la figura 3.4 es poden observar els gràfics obtinguts dels assaigs DSC i a la taula 3.1 es presenten totes les dades extretes dels assaigs de DSC. A la figura 3.4 es pot observar l'obtenció de les temperatures de transformació pel mètode de la tangent, en el refredament (figura 3.4a) i en l'escalfament (figura 3.4b) per a tots els tractaments tèrmics. A la figura 3.4c es mostren els valors de la calor absorbida i cedida amb la temperatura per tots els tractaments tèrmics obtinguts de la integració de l'àrea de la corba respecte a la línia base. Les dades de la taula 3.1 contenen les temperatures de transformació (TT), les temperatures de pic, la histèresis ($A_{pic} - M_{pic}$), el flux de calor de transformació i l'energia dissipada ($\Delta H_{cooling} - \Delta H_{heating}$) per totes les provetes.

a)



b)



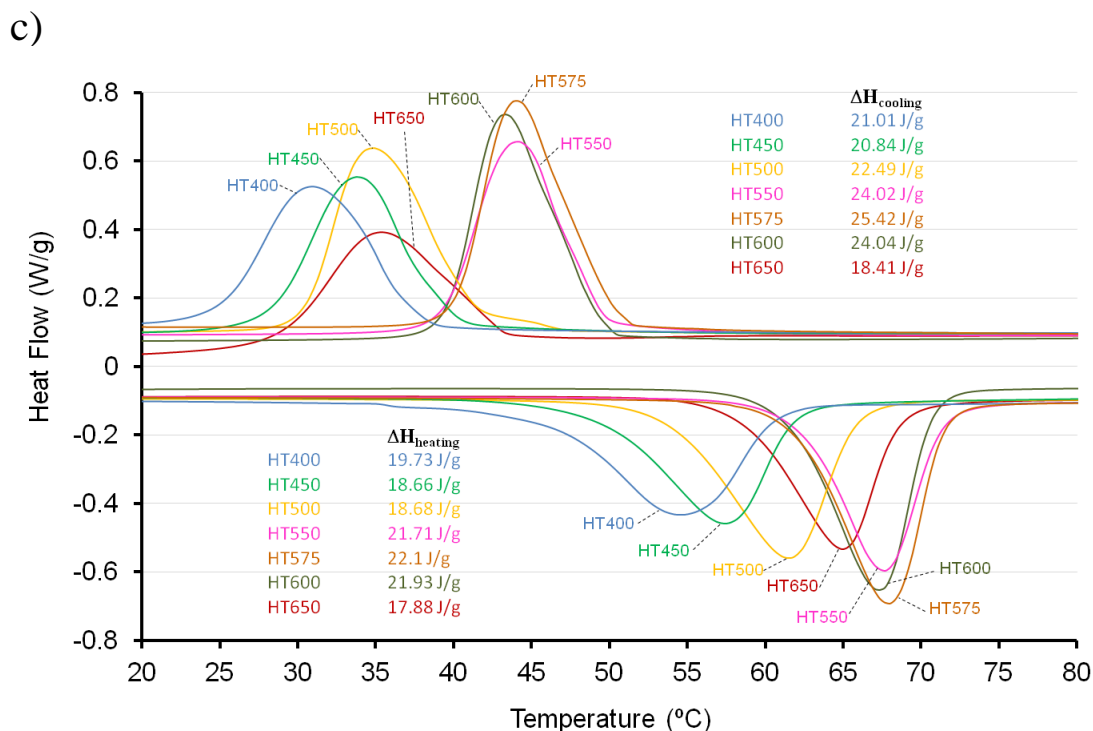


Figura 3.4. Gràfics dels resultats del DSC. a) temperatures de transformació en el refredament per a tots els tractaments tèrmics b) temperatures de transformació en l'escalfament per a tots els tractaments tèrmics i c) valors de la calor absorbida i cedida per tots els tractaments tèrmics.

Temperatures de transformació per DSC (°C)								Flux de calor (J/g)		Energia dissipada (J/g)
	Af	As	Ms	Mf	A _{pic}	M _{pic}	Histèresi	$\Delta H_{cooling}$	$\Delta H_{heating}$	ΔH
HT400	60,99	46,18	37,48	25,05	54,52	30,99	23,53	21,01	19,73	1,28
HT450	61,97	49,01	39,44	28,2	57,5	33,69	23,81	20,84	18,66	2,18
HT500	65,94	53,65	41,6	30,35	61,55	34,77	25,03	22,49	18,68	3,81
HT550	71,47	61,63	50,05	39,21	67,71	44,11	23,6	24,02	21,71	2,31
HT575	71,54	61,64	50,57	40,1	68,02	43,98	23,46	25,42	22,1	3,32
HT600	70,83	61,11	49,72	39,47	67,34	43,33	24,01	24,04	21,93	2,11
HT650	68,79	58,21	43,63	28,73	64,94	35,41	29,53	18,41	17,88	0,53

Taula 3.1. Dades obtingudes dels assaigs DSC a 10 °C/min per a totes les provetes

A la figura 3.4, es pot observar que la relació entre la temperatura del tractament tèrmic (HT) i les temperatures de transformació (TT) es pot dividir en tres comportaments diferents: de HT400 fins a HT550, s'aprecia un increment de les TT (B19'-B2 i B2-B19') amb l'increment de temperatura del HT; de HT550 a HT600, les TT gairebé no canvien amb la temperatura del HT; i de HT600 a HT650 hi ha una reducció de les TT amb l'increment de temperatura del HT. Aquests resultats són similars amb altres estudis presentats sobre l'efecte de la temperatura del tractament tèrmic en les TT en aliatges NiTi i NiTiCu (Nurveren et al., 2008; Vojtech, 2011; Wang et al., 2005).

De les dades del flux de calor de la taula 3.1, es pot observar les diferències entre els HT, aquestes diferències estan relacionades amb defectes microestructurals que canvien la fracció de volum de material transformat i en conseqüència, la quantitat de calor absorbit o cedit de forma proporcional (Lagoudas et

al., 2006; Nurveren et al., 2008). Aquests canvis/defectes microestructurals, com pot ser un alt estat tensional intern associat a dislocacions o la presència de precipitats, pot restringir el camí de la transformació, reduint el flux de calor (ΔH). La relació entre els valors de ΔH i la temperatura de HT segueixen les tres mateixes tendències descrites per les TT, i per tant, indica que a partir de HT600 hi han canvis significatius en la microestructura que disminueixen la capacitat de transformació.

Les diferències de les àrees totals entre la línia base i els pics de flux de calor en funció de la temperatura en el refredament i l'escalfament és una mesura de l'energia dissipada en la transformació. Aquesta diferència ($\Delta H_{\text{cooling}} - \Delta H_{\text{heating}}$) presentada a la taula 3.1 es pot utilitzar per estimar l'energia dissipada en un cicle tèrmic complert (terme d'energia irreversible) (Lagoudas et al., 2006; Nurveren et al., 2008). L'energia irreversible està formada per diferents contribucions que inclouen la dissipació de calor provocada per la resistència a la fricció per lliscament en els moviments entre les fronteres de transformació, la producció de defectes estructurals, i l'emissió d'ones acústiques (Otsuka and Wayman, 1998). L'energia dissipada en funció de la temperatura del HT mostra una tendència inicial de creixement moderat des de HT400 (1,28 J/g) fins a HT500 (3,81 J/g) i un decreixement moderat fins a HT600 (2,11 J/g). De HT600 a HT650 (0,53 J/g) s'aprecia un decrement significatiu, que evidencia els majors canvis microestructurals que es produeixen en HT650.

A la taula 3.1 també es pot observar la histèresis de transformació (diferència entre A_{pic} i M_{pic}). Aquest paràmetre mostra un comportament invariable amb un valor mig aproximat de 24°C, excepte per HT650, que mostra altre cop un valor diferent (29,53°C) i confirma la influència en la microestructura d'aquest HT respecte als altres HT. Totes aquestes diferències de resultats entre les mostres estudiades, poden ser atribuïdes a una combinació d'un procés de recuperació i recristal·lització junt amb la presència de precipitats (Ti_2Ni) que poden canviar la seva quantitat i distribució en funció de la temperatura del HT (Nurveren et al., 2008). Aquests resultats i la hipòtesi dels precipitats es confirmarà en els posteriors apartats de SEM i XRD.

Després d'analitzar les temperatures de transformació per resistivitat i per DSC, a continuació es mostra una taula comparativa de les TT obtingudes pels dos mètodes. Tal i com s'esperava, les TT no són iguals per la dependència d'aquestes amb la velocitat d'escalfament/refredament (Wang et al., 2005). En el cas de la resistivitat, la velocitat és de 0,5°C/min, mentre que al DSC és de 10°C/min. La velocitat d'escalfament i refredament no afecta per igual a totes les temperatures i a la taula 3.2 es pot veure que les temperatures M_s i A_s , és a dir les temperatures d'inici de la transformació directa i inversa respectivament gairebé no canvien amb la velocitat de refredament/escalfament. Per contra, a la taula 3.2, també es pot veure que les temperatures M_f i A_f són diferents en resistivitat i en DSC, essent el valor de M_f més alt en resistivitat que el de DSC i el valor de A_f més en el DSC que en resistivitat. En resum, es pot observar com per velocitats de refredament/escalfament més altes, l'inici de la transformació no canvia, però la transformació es fa més àmplia en temperatura i s'acaba a una temperatura més alta en l'escalfament

(amb un mitjana de 4°C d'increment) i a una temperatura més baixa en el refredament (amb un mitjana de 5,5°C de reducció de la temperatura final de transformació).

	$\Delta Mf_{(\rho-DSC)}$	$\Delta Ms_{(\rho-DSC)}$	$\Delta Af_{(DSC-\rho)}$	$\Delta As_{(DSC-\rho)}$
HT400	5,95	-0,48	3,49	-1,82
HT450	4,3	-0,94	3,47	-0,99
HT500	3,65	0,4	4,94	0,15
HT550	6,79	1,95	1,97	0,63
HT575	6,4	-0,57	3,54	0,14
HT600	3,03	-0,22	4,83	1,11
HT650	8,27	6,87	4,79	0,71
Mitjana	5,5	1,0	3,9	0,0

Taula 3.2. Comparativa de temperatures de transformació obtingudes per DSC i resistivitat (ρ) en °C.

3.2. Comportament mecànic en estat martensític

Per analitzar les propietats mecàniques i les diferències en comportament mecànic entre els diferents HT, s'han realitzat assaigs a tracció fins a trencament i assaigs de microdureza vickers a temperatura ambient (estat martensític).

3.2.1. Assaigs a tracció fins a trencament

Per analitzar el comportament dels diferents HT, es varen realitzar assaigs fins a trencament segons el procediment i les característiques descrites a l'apartat 2.2.10 del capítol de Materials i mètodes.

A la figura 3.5 es presenten els resultats dels assaigs a tracció fins a trencament amb una ampliació de la zona on es produeix el demacat (transformació de martensita termoelàstica multivariant a martensita induïda per tensió) a partir de la tensió crítica de reorientació. En aquesta figura s'aprecien diferents comportaments entre els HT. A la part baixa del gràfic, on es pot veure en l'ampliació de la figura 3.5, no hi ha gaires diferències de comportament i tots els HT presenten un comportament similar, amb una tensió crítica i un nivell de deformació en el procés de demacat (proper al 5%) similar per tots els HT. La tensió crítica mostra un valor mig de 85 MPa aproximadament, amb un petit augment en HT650, on augmenta a un valor de 97 MPa, probablement degut a un efecte de l'augment dels precipitats. Aquests resultats són lleugerament diferents als presentats per Liu i Van-Humbeeck (Liu et al., 1997) ja que ells varen trobar una proporcionalitat entre la temperatura de tractament tèrmic i la tensió crítica de reorientació. Hi ha diferents motius per les diferències entre la investigació de Liu et al. i els resultats presentats, la més important és la diferència en el material analitzat, ja que Liu et al. varen analitzar el comportament d'un aliatge equiatòmic NiTi, que és conegut per ser severament afectat pel tractament tèrmic. Els resultats presentats en aquesta tesi mostren que la tensió crítica no presenta proporcionalitat amb la temperatura de HT i aquest fet es pot deure a diferents factors (reducció de les dislocacions,

recristal·lització, augment dels precipitats) que actuen simultàniament en la microestructura i es compensen entre ells.

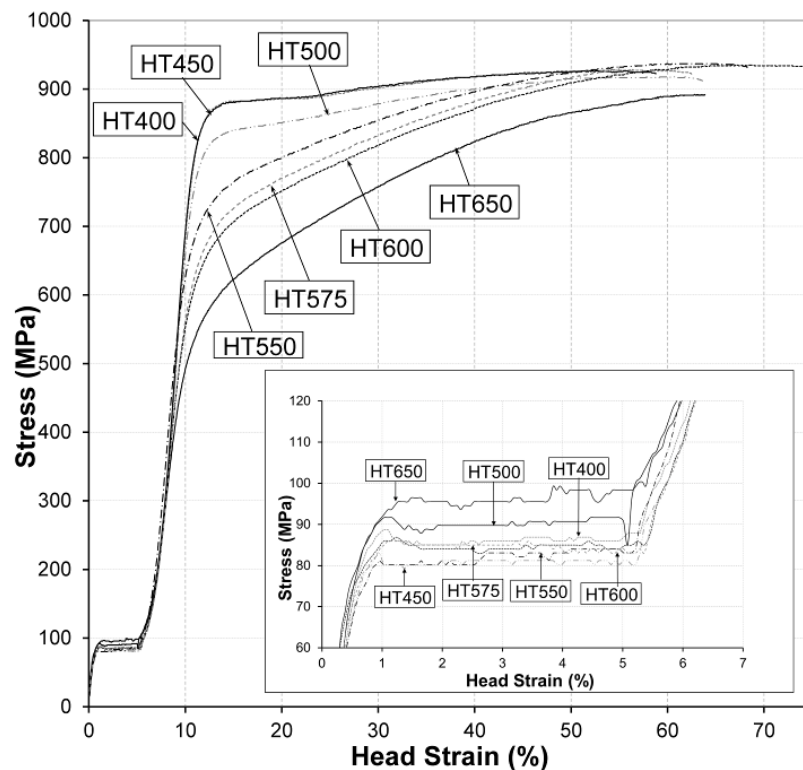


Figura 3.5. Gràfic tensió-deformació per a tots els tractaments tèrmics amb ampliació de la zona on es produeix el procés de demaolat.

A la figura 3.5 també es pot veure el comportament plàstic del gràfic tensió-deformació, amb la tensió última (UTS) i la tensió de lliscament (on finalitza la part elàstica de la martensita reorientada i s'inicia la plastificació) detectada a partir del canvi de pendent de la martensita reorientada. Els resultats de UTS i tensió de lliscament es mostren més endavant, a la figura 3.6 junt amb els resultats de microdureza.

La tensió última (UTS) no presenta grans diferències entre els HT, excepte per HT650 on es detecta el valor mínim i significativament diferent a la resta. Per contra, la tensió de lliscament sí que presenta una proporcionalitat amb la temperatura del HT i es redueix amb l'augment de la temperatura del HT.

El nivell de deformació en el trencament presenta un valor similar entre els diferents HT. Aquesta dada junt amb un valor de UTS similar en tots els HT, denoten un comportament plàstic similar del que es pot deduir que no es produeix un creixement de gra amb les diferents temperatures de HT, excepte per HT650 que mostra un valor inferior de UTS.

3.2.2. Assaigs de microdureza

La duresa és una mesura de la resistència dels materials a una deformació plàstica localitzada i una de les propietats més importants d'una material perquè és un indicador de les característiques mecàniques del

material. En el cas dels SMA com el NiTiCu, l'avaluació de la duresa depèn de la temperatura a què es realitza l'assaig degut a la gran dependència de les característiques mecàniques amb la temperatura. Si s'avalua la duresa a temperatures entre M_f (temperatura final de transformació martensítica) i M_d (temperatura màxima per induir la transformació per tensió), el resultat està compost per una deformació plàstica vertadera i una transformació induïda per tensió que variarà en funció de la temperatura. Per aquest motiu, la mesura de la duresa en el rang de temperatura (M_f - M_d) no s'ha d'utilitzar per avaluar el canvi de duresa del material. En canvi, si es mesura la duresa per sota de la temperatura M_f , els mecanismes que es produeixen en l'empremta es poden relacionar directament amb l'orientació de la martensita i la deformació plàstica. D'aquesta manera, la mesura de la duresa aparent a temperatures inferiors a M_f caracteritza la resistència mecànica dels SMA sense afectacions a causa de la transformació martensítica (Brailovski, 2002; F.T.Cheng, 2004). Per aquest motiu s'han realitzat tots els assaigs de duresa a temperatures inferiors a M_f .

A la figura 3.6 es mostren els resultats de microduresa amb els límits superior i inferior (interval de confiança del 95%) per tots els HT realitzats segons les característiques descrites a l'apartat 2.2.7 del capítol de Materials i mètodes. Els resultats mostren dos grups diferenciats de duresa, els HT de baixa temperatura (HT400-HT450) i els d'alta temperatura (de HT500 fins a HT650). Tot i haver-hi diferències entre els resultats de HT400 i HT450, aquestes no són suficients per identificar un canvi de comportament, ja que hi ha solapament entre els límits superior i inferior. De la mateixa manera també hi ha solapament en els límits superior i inferior entre HT500 i HT650.

Els valors més alts de duresa mostrats per HT400-HT450 es poden atribuir a morfologia formada per una alta densitat de dislocacions i també a la presència de precipitats de mida petita amb una distribució coherent a la matriu que augmenten la resistència mecànica. Per contra, els valors més baixos de duresa de HT500-HT650 es poden atribuir a un fenomen de restauració i recristal·lització.

L'increment de duresa de HT650 junt amb l'increment de la tensió crítica (veure figura 3.5) i la reducció de la UTS i la tensió de lliscament evidencia que en HT650 es produeixen majors canvis microestructurals que en la resta de HT. Aquests canvis de comportament es poden donar per la recristal·lització i un canvi en la distribució dels precipitats que canvien d'una distribució coherent a una incoherent amb la matriu (Frick, 2005). Altres autors també han trobat valors més alts de duresa amb distribucions incoherents de precipitats Ti_2Ni en estudis mitjançant nanoempremtació (Zarnetta et al., 2011).

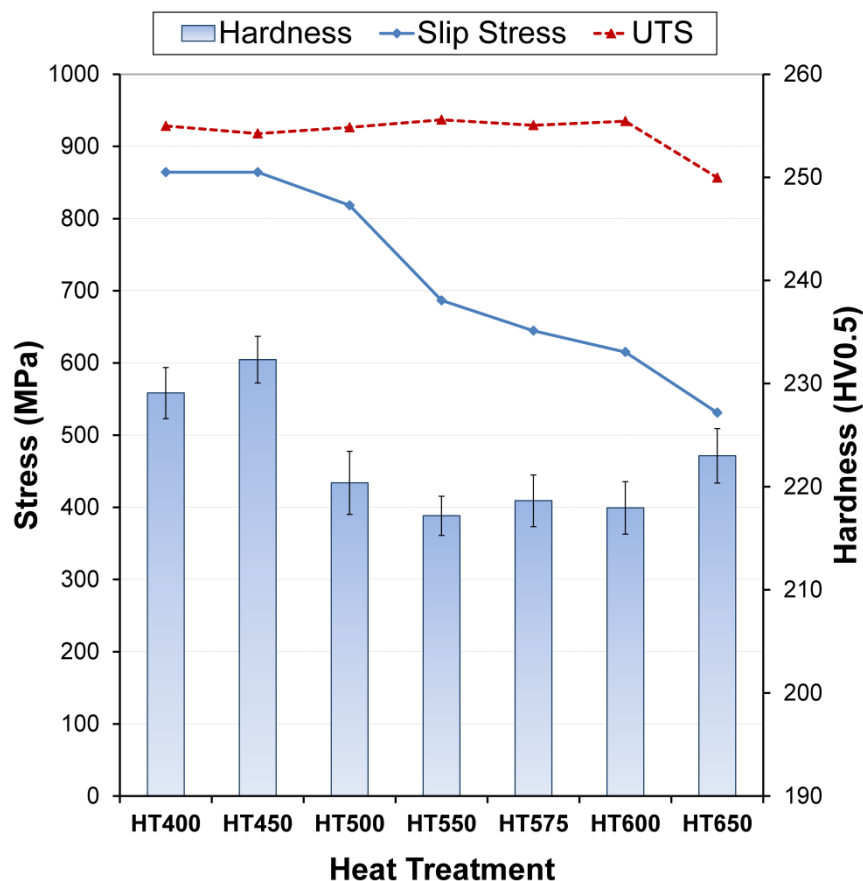


Figura 3.6. Resultats de microdureza de tots els HT (eix de la dreta) i resultats de l'assaig a tracció fins a trencament, tensió de lliscament i tensió última (UTS) (eix de l'esquerra).

3.3. Assaigs tèrmics dinamomecànics (DMA)

Per a la caracterització de les propietats termomecàniques dels SMA s'han realitzat assajos per avaluar la capacitat d'esmoreïment o la fricció interna (IF) del material. És conegut que els aliatges NiTi i NiTiCu tenen una gran capacitat d'esmoreïment en el rang de temperatures de la transformació martensítica termoelàstica i per tant, són bons candidats per ser utilitzats en aplicacions de dissipació d'energia i són objecte d'estudi en aquest camp de l'enginyeria (Humbeeck, 2003; Liu et al., 1999a; Lui et al., 1997; Wu and Lin, 2003). Aquest elevat valor de la IF, especialment durant la transformació, però també en estat martensític, està relacionat amb la mobilitat de les intercares entre la fase mare (austenita) i la fase martensita i entre les intercares de les diferents variants de la fase martensítica. La densitat i distribució de defectes estructurals inherents en la fase martensítica (buits, dislocacions, fronteres de gra i precipitats) controlen el valor global de la IF d'aquests aliatges (Humbeeck, 2003).

Com que la capacitat d'esmoreïment està determinada per la mobilitat de les intercares, qualsevol canvi en la microestructura com la modificació del nombre de dislocacions i/o precipitats (produïts pel conformat en fred i el tractament tèrmic) poden reduir la mobilitat de les intercares i afectar al valor de la

IF (Yoshida et al., 2000). Per tant, mitjançant els assaigs amb el DMA es poden caracteritzar els canvis microestructurals i investigar la transformació martensítica dels aliatges NiTi i els ternaris NiTi-X (Besseghini et al., 2006).

En aquest apartat es presenten els resultats de l'estudi mitjançant DMA en diferents condicions d'assaig. En el primer apartat s'ha estudiat el comportament en funció de la temperatura amb una velocitat d'escalfament/refredament constant per estudiar la transformació martensítica, i en el segon apartat s'han realitzat assaigs isotèrmics per correlacionar els diferents comportaments amb els canvis microestructurals produïts pel conformat en fred i el tractament tèrmic a diferents temperatures (Humbeeck, 2003; Liu et al., 1997). Les condicions d'assaig es poden revisar a l'apartat 2.2.3 del capítol de Materials i mètodes.

Per a l'anàlisi de la transformació martensítica també s'ha realitzat una comparativa amb els resultats ja presentats de DSC.

3.3.1. Resultats dels assaigs dinamomecànics (DMA)

3.3.1.1. Resultats dels assaigs d'avaluació de la IF en funció de la temperatura

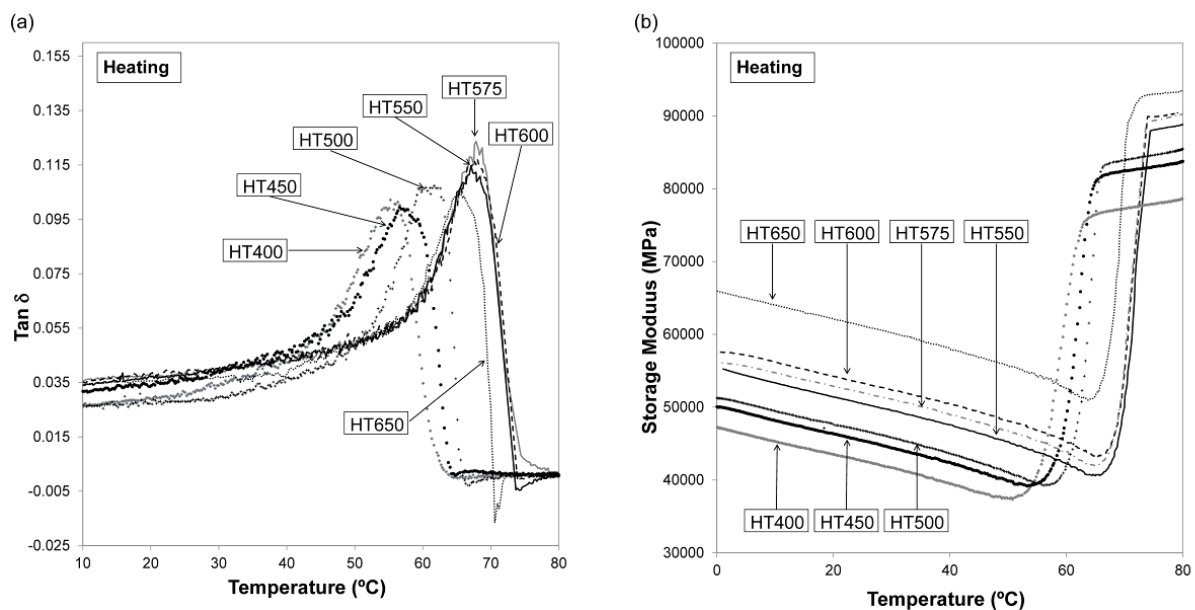
La figura 3.7 (a-d) mostra els resultats dels assaigs DMA per tots els HT; en les figures es mostra l'evolució de la $\tan \delta$ (o fricció interna IF) i el storage modulus (E_0) amb la temperatura. En aquestes figures es pot apreciar clarament la transformació directa i inversa amb un màxim a la corba de IF i un canvi de pendent brusc en storage modulus.

Tots els HT presenten una transformació clara en una etapa B2-B19' en el refredament i en l'escalfament B19'-B2. Aquests resultats confirmen que no existeix transformació B19'-B19 o R-phase-B19' tal i com era esperat per a l'aliatge $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ amb $x \leq 5\%$ (Nam et al., 1990; Nespoli and Besseghini, 2010; Tang et al., 2000). Un cop finalitzada la transformació, en el refredament, la reducció de IF amb el decrement de la temperatura reflecteix la reducció de mobilitat de les fronteres de macla a temperatures més baixes. Per contra, en l'escalfament, la IF roman gairebé constant més enllà de la transformació en una rang ampli de temperatura un cop la microestructura està completament transformada en fase austenita B2. El valor més elevat de IF del pic de transformació B2-B19' està associat amb l'alta mobilitat de les fronteres de macla entre la fase austenita i la martensita i entre les intercares de les diferents variants de martensita. En la transformació B19'-B2, el pic associat és més baix que el de la transformació B2-B19', i es pot deure a la mobilitat de les fronteres de fase i a la mobilitat induïda per tensió de les intercares de les diferents variants de martensita (Aaltio et al., 2008; Chang and Wu, 2007a; Juan and No, 2003; Peltonen et al., 2008). Al final del cicle tèrmic, el valor de IF roman a un valor lleugerament superior a l'inicial, possiblement com a resultat d'una reorientació de l'estructura

martensítica amb la tensió mecànica aplicada. Aquest mateix fenomen també es va apreciar en una altra investigació realitzada per Aaltio et.al. (Aaltio et al., 2008).

A la figura 3.7 (a-d) també es pot observar com el storage modulus (E_0) sofreix una caiguda dràstica en el refredament, amb un valor mínim associat a la transformació martensítica que coincideix amb el corresponent pic de IF. Aquest valor mínim de E_0 és conseqüència de l'increment relatiu de la quantitat de fase martensita, aquesta fase martensítica té un mòdul elàstic aparent inferior al de la fase austenita a causa del moviment de les fronteres de macla sota la tensió alternativa de l'experiment DMA (Mazzolai et al., 2003). Un cop finalitzada la transformació B2-B19', el storage modulus de la fase martensita B19' continua augmentant amb el decrement de la temperatura. Per contra, en l'escalfament (transformació B19'-B2) s'aprecia un increment en el storage modulus a una temperatura similar a la temperatura del pic de IF fins que l'estructura està completament transformada en la fase B2.

En la comparació dels senyals de IF i storage modulus s'aprecia que l'inici de la transformació B19'-B2 es pot detectar primer pel senyal de IF mentre encara no s'evidencien canvis en l'evolució del senyal del storage modulus. Aquest comportament indica que el valor de IF és més sensible per detectar l'inici de la transformació que el storage modulus a causa de que els canvis en la mobilitat de les intercares que canvia el valor de IF no afecta al storage modulus en la mateixa magnitud.



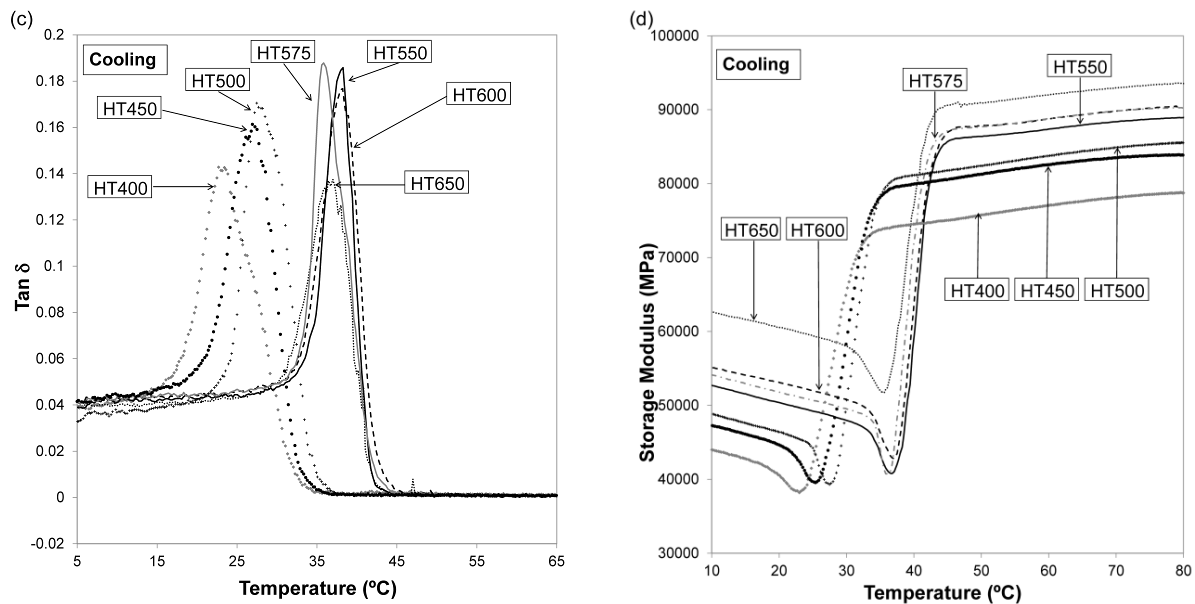


Figura 3.7. Evolució de la fricció interna (IF) (a i c) i el storage modulus (E_0) (b i d) amb la temperatura en un cicle tèrmic amb escalfament i refredament per a tots els tractaments tèrmics (HT).

Per analitzar en detall les diferències en el valor de IF dels diferents HT, la figura 3.8 (part superior) mostra l'evolució de $\tan \delta$ (IF), en l'escalfament i refredament, per totes les temperatures de HT. En aquesta figura es pot apreciar que en el refredament, el valor de IF presenta una tendència clara en funció del HT. En l'escalfament també es mostra una tendència similar al refredament però amb valors inferiors de $\tan \delta$. En les mostres tractades entre 400 $^{\circ}\text{C}$ i 550 $^{\circ}\text{C}$, tots els valors de IF mostren un augment inicial que incrementa amb l'augment de la temperatura del HT. Entre 550 i 575 $^{\circ}\text{C}$ el valor de IF roman gairebé constant i de 600 a 650 es produeix una caiguda. Tal i com es mostra en la figura, les mostres HT400 i HT650 mostren els valors més baixos del pic de IF i són significativament més baixos (un 32% i 37% respectivament) que el valor del pic màxim (HT575). Aquests resultats promouen dues hipòtesis de comportament respecte els canvis produïts per la temperatura del tractament tèrmic en la mobilitat de les intercares. En els HT de baixa temperatura la temperatura del HT sembla que no sigui suficient per eliminar els defectes introduïts en la microestructura (dislocacions) pel conformat en fred, i la mobilitat de les intercares és més reduïda. En els HT d'alta temperatura (superior a la temperatura de recristal·lització) s'intueixen canvis microestructurals per l'efecte dels precipitats que també redueixen la mobilitat de les intercares. Aquestes hipòtesis es contrastaran posteriorment amb la resta de tècniques de caracterització.

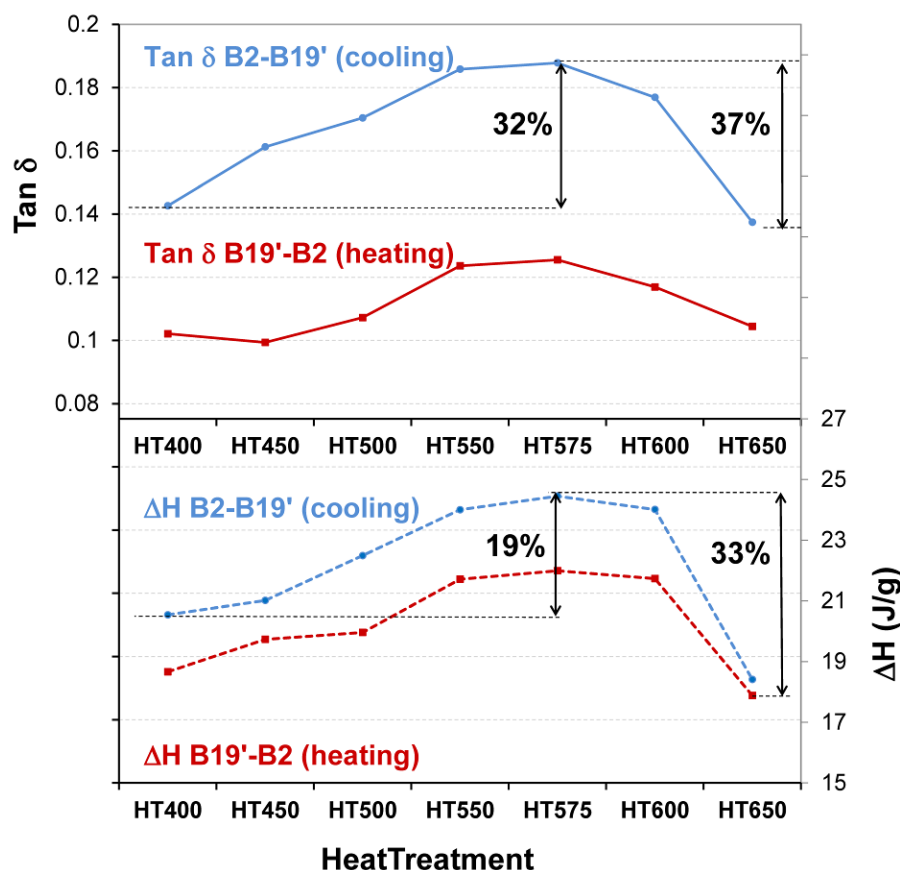


Figura 3.8. Evolució dels valors màxims de IF ($\tan \delta$) (part superior) i del flux de calor (ΔH) (part inferior) per als diferents tractaments tèrmics en l'escalfament i el refredament.

Per a la comparació de l'evolució del mòdul elàstic aparent obtingut en els assaigs de tracció amb el storage modulus obtingut al DMA es mostra la figura 3.9. Per simplificar la nomenclatura, d'ara en endavant s'utilitzarà el terme mòdul elàstic i no mòdul elàstic aparent, per referir-nos al mòdul obtingut en assaigs a tracció en el primer tram de l'assaig on es produeix la deformació de la fase inicial fins a arribar a la tensió crítica on s'inicia de forma evident la transformació induïda per tensió (demaclat). La denominació de mòdul elàstic aparent en la caracterització dels SMA es deu a possibles transformacions parcials que queden emmascarades dintre del camp elàstic i per tant el mòdul obtingut no s'obté exclusivament de deformacions elàstiques pures.

A la figura 3.9 es confirma que la rigidesa de tots els HT és similar excepte en HT650, on el mòdul elàstic i el storage modulus presenten els valors més alts. A la figura 3.9 també s'hi representa el Modulus Defect. Aquest paràmetre es veu severament afectat pels canvis en els precipitats i el va introduir Mazzolai et al. (Mazzolai et al., 2003) com al canvi relatiu del storage Modulus (E_0). La representació del Modulus Defect es mostra en % com a resultat del càlcul de $(E_0^{B2} - E_0^{B19'}) / E_0^{B2}$. L'evolució del Modulus Defect mostra en valor més alt en HT575 i el valor més petit en HT650. La dràstica reducció d'aquest paràmetre en HT650 es deu probablement a causa de la fixació de les fronteres de maclat pel canvi de

distribució en els precipitats (Ti_2Ni). La presència d'aquests precipitats també pot ser la responsable per l'increment en HT650 del storage i l'elàstic modulus (Zarnetta et al., 2011).

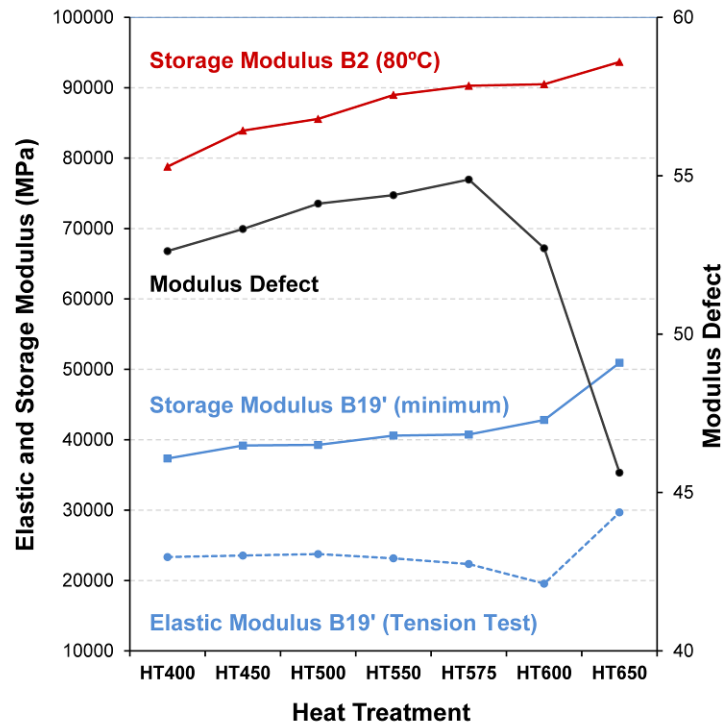
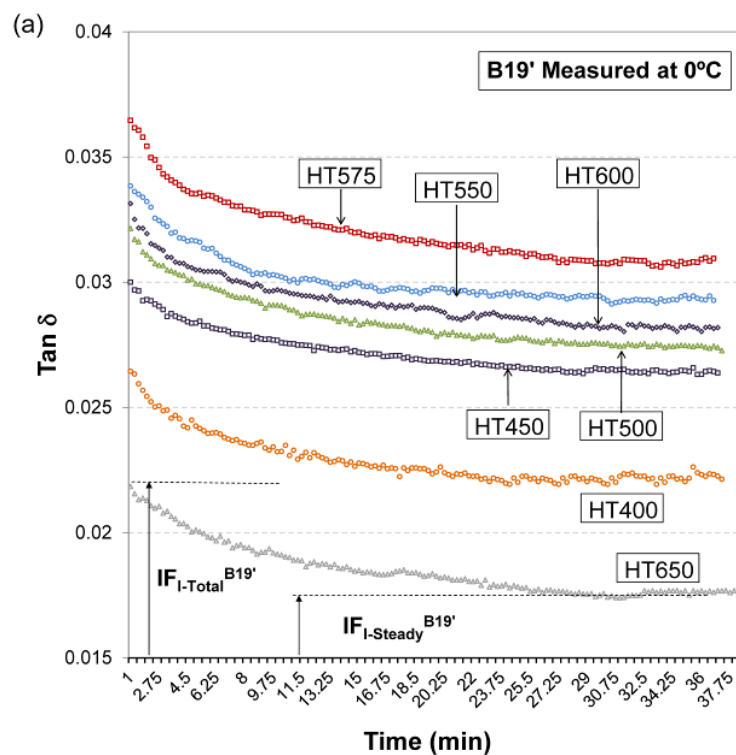


Figura 3.9. Mòdul elàstic dels assaigs a tracció, Storage Modulus de la fase B19' i B2 (eix esquerra) i Modulus Defect (eix dreta) dels assaigs DMA en funció de la temperatura de HT.

3.3.1.2. Resultats dels assaigs d'avaluació de la IF en assajos isotèrmics

Per analitzar l'efecte del tractament tèrmic en la microestructura, es va estudiar el terme intrínsec de la fricció interna (IF) de la fase martensita B19' ($\text{IF}_I^{\text{B19}'}$) i de la fase austenita (IF_I^{B2}), en condicions isotèrmiques. Tal i com s'ha explicat en l'apartat 1.3.8.4.2 del capítol d'introducció, la fricció interna associada a una transformació de primer ordre com la transformació martensítica es pot descompondre en tres termes: IF_{Tr} , IF_{PT} and IF_I (Chang and Wu, 2007b; Dejonghe et al., 1976; Juan and No, 2003). El primer terme IF_{Tr} és el terme transitori, que apareix només a baixes freqüències i amb canvis de temperatura (dT/dt). El segon terme IF_{PT} , està associat a la fricció interna generada per la transformació de fase i no depèn del canvi de temperatura (dT/dt). El tercer terme IF_I és el terme intrínsec de la fricció interna de la fase martensita o austenita i manté una relació directa amb les propietats microestructurals, com són les dislocacions, els buits, els precipitats i les fronteres de macla (Chang and Wu, 2007a). El terme intrínsec IF_I de les fases B19' i B2 es pot mesurar per mitjà d'assaigs isotèrmics que mesuren la IF fins que s'arriba a un valor constant (que roman estable amb el temps). Per tant, per analitzar els canvis microestructurals soferts pels diferents HT, és millor realitzar una comparació entre els valors de IF_I (Juan and No, 2003).

La figura 3.10a mostra els valors de $\tan \delta$ (IF) en funció del temps a 0°C (martensita B19') en el rang 0-40 minuts. La $\tan \delta$ mesurada de la fase B2 no està representada perquè mostra un comportament gairebé estable durant tot l'interval isotèrmic. A més a més, el valor de $\tan \delta$ de la fase B2 és comparativament més baix ($\tan \delta \approx 9 \cdot 10^{-4}$) ja que només es deu a la histèresi dinàmica/estàtica dels defectes de xarxa (Chang and Wu, 2007a). A la figura 3.10a es mostra per a tots els HT l'evolució decreixent de $\tan \delta$ de la fase B19' en funció del temps fins que s'arriba a un valor constant ($IF_{I\text{-}Steady}^{B19'}$) després de 30 minuts aproximadament. Per comparar les diferències entre els HT, la figura 3.10b mostra els valors de la diferència entre els termes de IF total i la IF estabilitzada ($IF_{I\text{-}Total}^{B19'} - IF_{I\text{-}Steady}^{B19'}$) en funció del HT. Els valors estabilitzats mostren diferències significatives entre els diferents HT amb la mateixa tendència que el valor de pic de IF (B2-B19') de la figura 3.8. El terme estàtic $IF_{I\text{-}Steady}^{B19'}$ incrementa lleugerament amb la temperatura del HT des de HT400 fins a HT575 i a partir de HT575 decreix amb una caiguda en HT650. Aquesta tendència probablement està relacionada amb l'increment de fronteres de macla que poden ser fàcilment movibles per acomodar la deformació aplicada (Chang and Wu, 2007a, 2007b). Un cop més, HT400 i HT650 mostren els valors més baixos a causa de les restriccions en els moviments de les fronteres de macla, ja sigui per les dislocacions en HT400 o bé pels efectes de fixació dels precipitats. Tal i com s'ha comentat anteriorment, el terme $IF_I^{B19'}$ depèn directament de les propietats microestructurals, i per tant, es pot concloure que en funció de la temperatura del HT es produeixen canvis microestructurals severos, apreciables clarament en HT400 i HT650.



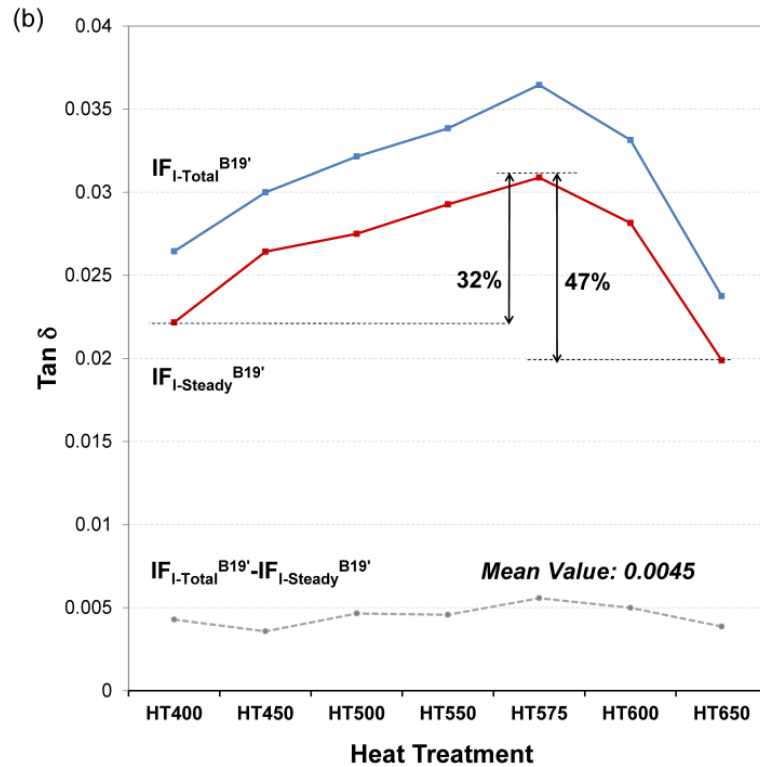


Figura 3.10. a) Evolució de $\tan \delta$ (IF) a 0°C (B19') en funció del temps per a tots els HT a 0,2 Hz i una amplitud de deformació del 0,02% b) Valor dels diferents termes de $IF_{I}^{B19'}$ per a tots els HT.

3.3.1.3. Comparació dels resultats de DMA amb DSC

Per a l'estudi de la transformació martensítica s'han mostrat en els apartats 3.1.2 els resultats dels assaigs calorimètrics (DSC) i en l'apartat 3.3.1 el resultat dels assaigs dinamomecànics (DMA). Com que les dues tècniques permeten avaluar la transformació, a continuació es mostra una comparativa dels resultats trobats en ambdues. L'estudi comparatiu s'ha realitzat amb les variables $\tan \delta$, ΔH i energia dissipada, aquestes tres variables presenten la mateixa tendència en funció de la temperatura del HT (veure figura 3.8 i taula 3.1). Si s'analitza la transformació, ja sigui directa o inversa (refredament o escalfament), les mostres HT400 i HT650 tenen els valors més baixos i són significativament inferiors a HT575. Per als HT de temperatures baixes (inferiors a 550°C), els baixos valors de $\tan \delta$ i ΔH es poden atribuir a l'alta densitat de dislocacions produïda pel conformat en fred i la presència de precipitats de mida molt petita amb una distribució coherent en la matriu que inhibeix la transformació d'algunes fraccions de martensita en austenita, fent així que la transformació sigui menor i en conseqüència els valors de $\tan \delta$ i ΔH . En les temperatures intermèdies (entre 500 i 575) es produeix la reducció de l'estat tensional intern de l'etapa de recuperació de la microestructura (reducció del nombre de dislocacions) i augmenta la fracció de martensita a transformar, fent així que augmenti el valor de $\tan \delta$ i ΔH (també es pot apreciar un augment de M_s i M_f que indiquen una major facilitat de transformació a martensita). Els resultats presentats, estan en relació amb diferents estudis realitzats en l'aliatge equiatòmic NiTi (Lui et al., 1997; Nurveren et al.,

2008; Uchil et al., 2001) on també han demostrat que el rang de temperatura crític és entre 550 i 600 °C i a temperatures inferiors o superiors a aquestes, la microestructura no és l'òptima per a maximitzar la mobilitat de les intercares de martensita (Liu and McCormick, 1994; Liu et al., 1997). En els HT de temperatures altes (superiors a 575°C) es produeix la recristal·lització amb diversos canvis en la microestructura com un augment de la quantitat de precipitats i/o un canvi en la distribució dels precipitats a banda d'un possible canvi de mida gra) (Liu et al., 1997) i per tant la reducció de ΔH i tan δ es pot atribuir als canvis produïts per l'etapa de recristal·lització en la microestructura.

3.4. Estudi de la Microestructura

Per a l'estudi de la microestructura de l'aliatge NiTiCu s'han utilitzat diverses tècniques. Tal i com s'ha comentat en l'apartat de tècniques de caracterització del capítol d'introducció, la caracterització de la microestructura és molt complexa per als aliatges amb memòria de forma amb base NiTi. Les principals dificultats rau en la morfologia i en el revelat de les estructures. A causa de la geometria en forma de fil i la naturalesa del material, la mida dels grans en l'estat martensític acostuma a estar en el rang de 1-100nm, aquest fet dificulta la microscòpia òptica i fa més difícil l'atac químic. Per contra, la fase austenítica sol tenir una mida de gra superior, però com que només és estable a altes temperatures es fa més difícil d'atacar. Tot i aquestes dificultats, en aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts amb diferents formulacions d'atacs químics. Les formulacions per als atacs químics es varen obtenir a partir de consultar altres investigacions similars (Gall et al., 2001; Lopez et al., 2001; Mitwally and Farag, 2009; Shabalovskaya et al., 2008; Zarnetta et al., 2011) i les recomanacions fetes per Gallardo et al. (Gallardo et al., 1999) en la caracterització d'un aliatge NiTiCu amb la mateixa composició química que l'estudiada en aquesta tesi.

3.4.1. Microscòpia Òptica

Per a l'observació de la microestructura es va realitzar prèviament la preparació metal·logràfica explicada en l'apartat 2.2.4.1 del capítol de Materials i mètodes. Un cop preparada la mostra es va procedir a realitzar l'atac químic amb set reactius diferents (veure taula 3.3).

	1	2	3	4	5	6	7
H₂O (Aigua)	85				50	84	50
HNO₃ (Àcid Nítric)		90	57,1	60	25	13	40
CH₃-COOH (Àcid Acètic)			14,3	30			
HF (Àcid fluorhídric)	5	10	28,6	10	25	3,5	10
H₂O₂ (Peròxid d'hidrogen)	10						

Taula 3.3. Quantitats en ml de cada producte utilitzat en l'elaboració dels 7 reactius utilitzats en l'atac químic per revelar la microestructura

Els set reactius es varen provar amb diferents temps d'aplicació, els resultats varen confirmar que per a l'aliatge NiTiCu, només dos dels set reactius (el 2 i el 7) varen permetre revelar parts de la microestructura que permetien identificar l'estructura martensítica o bé les partícules que no formaven part de la matriu. Les combinacions que varen donar millors resultats varen ser les que tenien un 10% en volum d'àcid fluorhídric (HF) i una proporció entre el 40 i el 90 % en volum d'àcid nítric (HNO_3). En funció del percentatge d'àcid nítric es revelaven les partícules que no formen part de la matriu (figura 3.13) o bé tota la microestructura.

A les figures 3.11 i 3.12 s'observen estructures aciculades tipus martensita. Les agulles apareixen més gruixudes a mesura que augmenta la temperatura del tractament tèrmic. Aquests resultats són comparables a altres resultats publicats per altres investigadors (Gallardo et al., 1999), però altres investigadors (Undisz et al., 2011) han apuntat que la utilització de reactius amb alt contingut amb àcid fluorhídric poden provocar estructures superficials de sals de fluor, les quals són solubles en aigua i poden induir a errors en la interpretació dels resultats de l'estructura revelada per l'atac químic. Per aquest motiu en posterioritat es veuran els resultats de les anàlisis per difracció de raigs-X.

- **Reactiu 2 (HF-HNO_3) 10:90 Temps d'aplicació 10s**
 - **Provetes en disposició longitudinal**

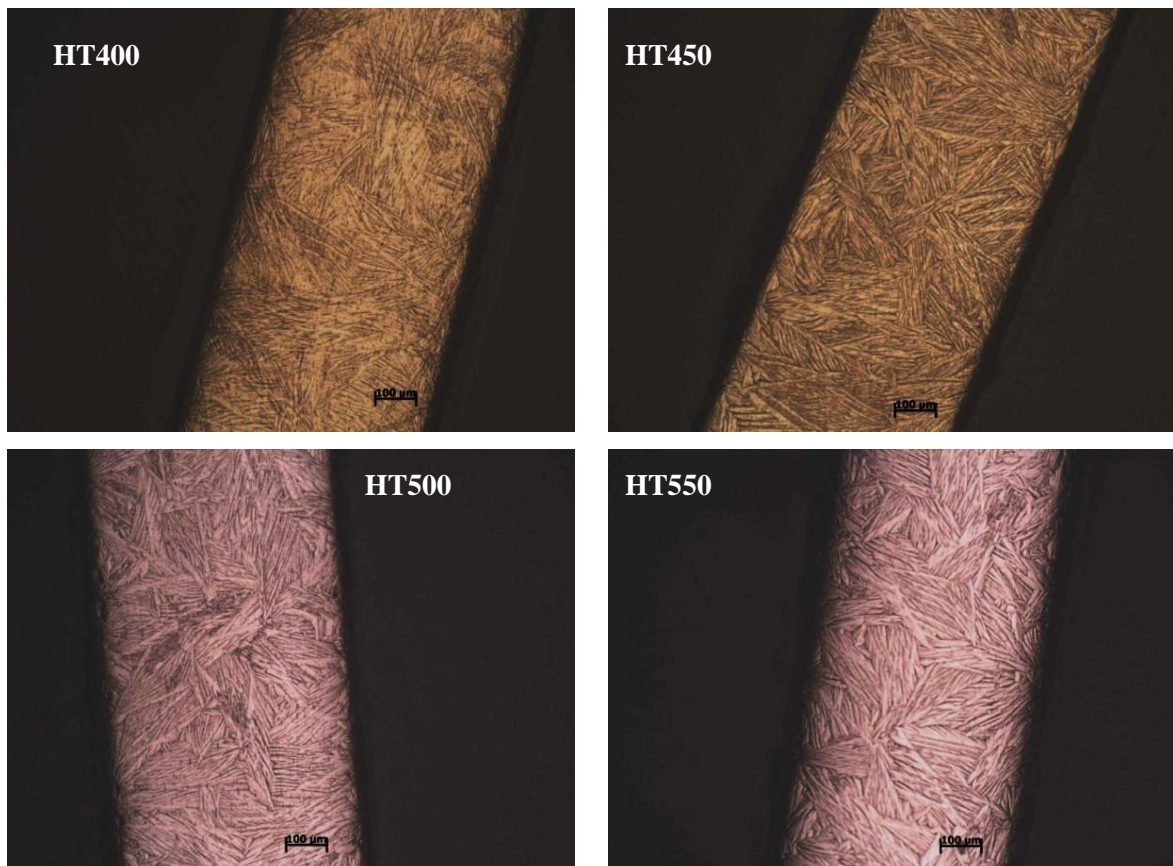


Figura 3.11. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts en seccions longitudinals amb el reactiu 2 (HF:HNO_3 , 10:90) en diferents HT, amb 10 segons de temps d'aplicació del reactiu.

○ **Provetes en disposició transversal**

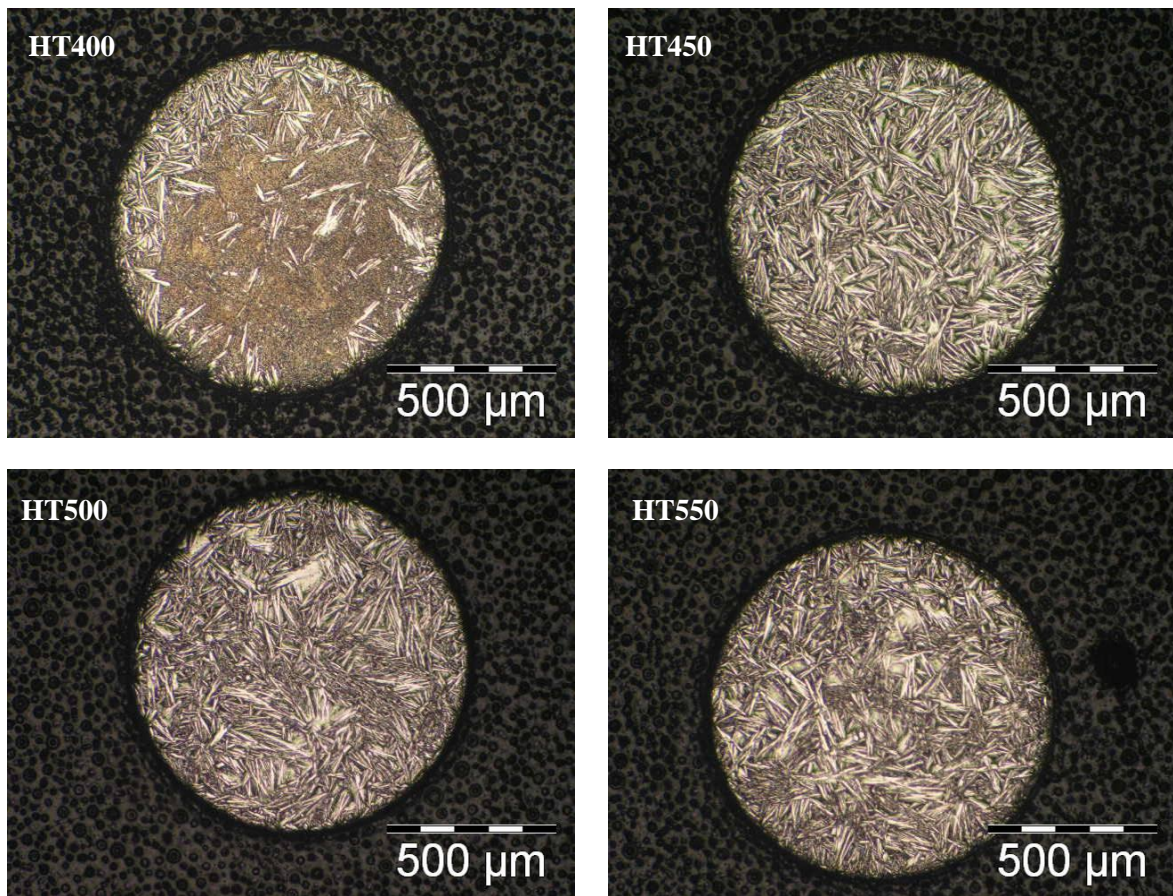
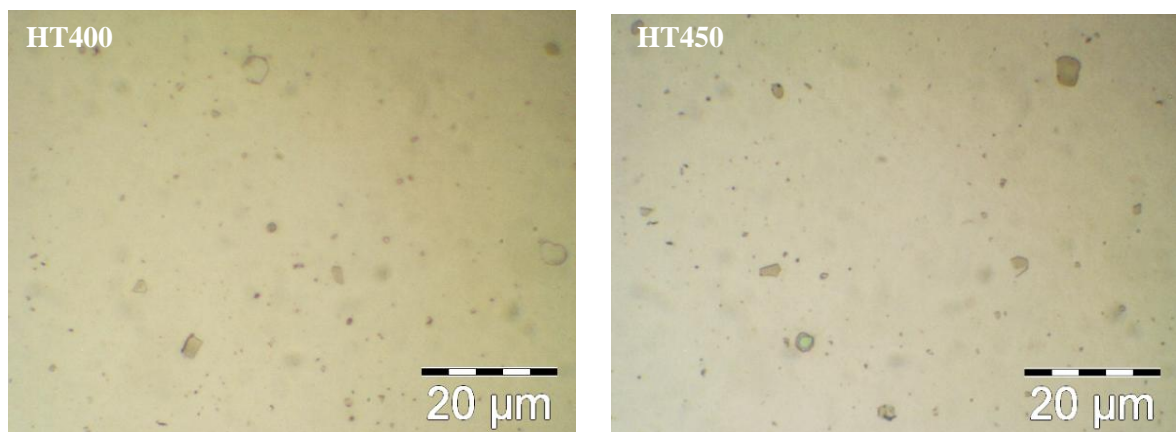


Figura 3.12. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts en seccions transversals amb el reactiu 2 (HF:HNO_3 , 10:90) en diferents HT, amb 10 segons de temps d'aplicació del reactiu.

• **Reactiu 7 ($\text{H}_2\text{O-HF-HNO}_3$) 50:10:40 Temps d'aplicació 10s**



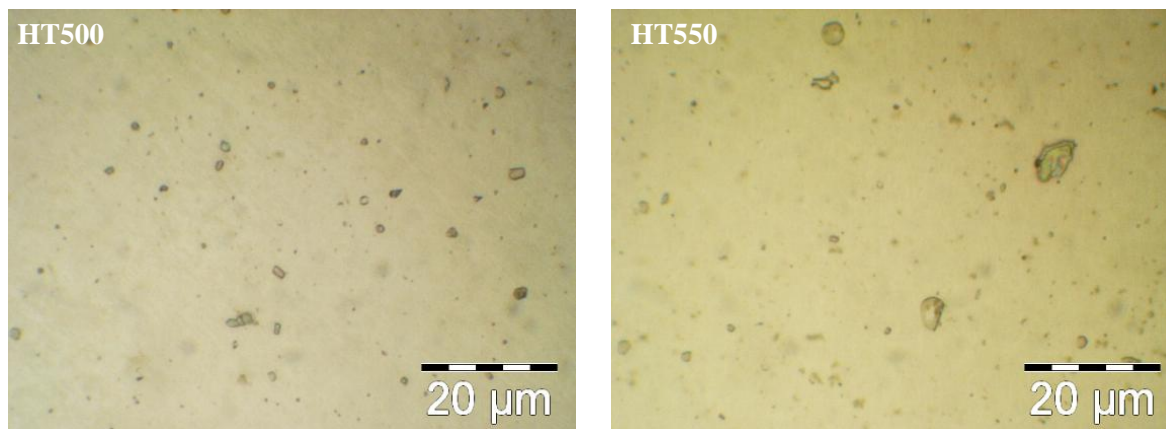


Figura 3.13. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts amb el reactiu 7 (H_2O - HF - HNO_3 50:10:40) en diferents HT i temps d'aplicació de 10 s.

Amb el reactiu 7 (figura 3.13) es varen poder revelar les parts de la microestructura que no formen part de la matriu, en un principi es fa ver la hipòtesi que podien ser òxids, carburs o bé precipitats i aquestes mateixes mostres es varen analitzar mitjançant espectroscòpia de raigs X (EDS), per determinar quina era la composició de les partícules i poder identificar-les. Aquests resultats es mostren en el següent apartat de microscòpia electrònica per rastreig (SEM).

- **Avaluació del temps d'aplicació del reactiu**

Per a l'avaluació del temps òptim del reactiu es varen realitzar atacs seqüencials cada 2 segons i tal i com s'ha mostrat en els figures 3.11 i 3.12, el temps òptim per als 2 reactius va ser de 10 segons. Si el temps era menor a 10 segons, l'estructura no es revelava i per temps superiors, l'atac era excessiu i no es revelaven les parts de la microestructura. A continuació es mostra la figura 3.14 per veure l'efecte del reactiu 7 (H_2O - HF - HNO_3) 50:10:40 amb temps d'aplicació superiors a l'òptim (15 i 30 segons).

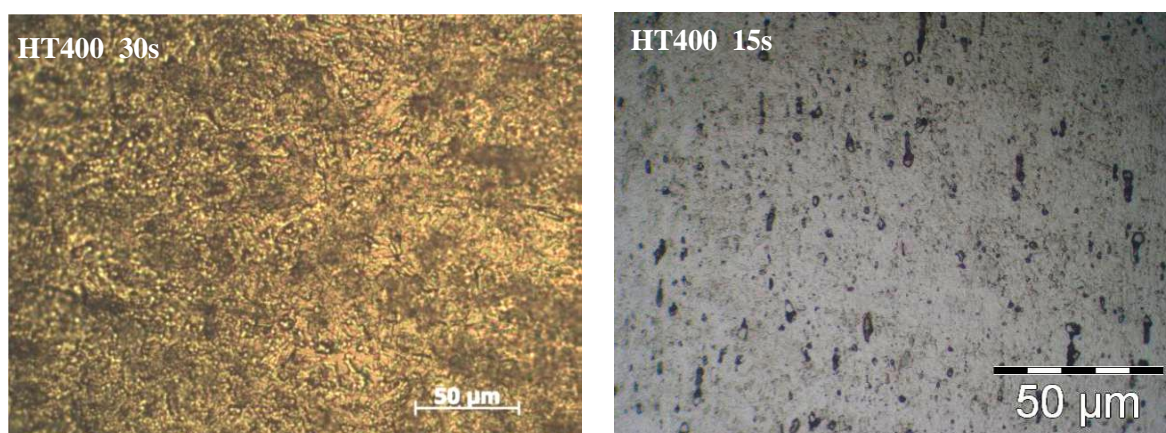


Figura 3.14. Observació per microscòpia òptica dels resultats obtinguts de temps d'aplicació del reactiu 7 (H_2O - HF - HNO_3 50:10:40) excessiu en HT400

A la figura 3.14 es pot observar com per un atac en la mostra HT400 de 15 segons, ja no només es revelen les fronteres de les partícules, sinó que aquestes es desprenen i per a un temps de 30 segons l'estructura queda emmascarada per l'atac i no s'aprecia ni l'estructura ni les partícules.

3.4.2. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Després de realitzar l'observació amb microscòpia òptica i els dubtes generats en les estructures revelades es va procedir a l'observació de la microestructura mitjançant la microscòpia electrònica de rastreig. Amb la mateixa preparació metal·logràfica que la realitzada per a microscòpia òptica es varen analitzar les mostres per SEM. L'avantatge del SEM enfront a la microscòpia òptica és la major resolució i el tipus d'imatges que s'obtenen, així en el SEM es poden obtenir imatges on la tonalitat del gris de les imatges sigui funció de la morfologia o bé de la composició química. Amb els electrons secundaris, la tonalitat de grisos és funció de la morfologia de la mostra i és útil per identificar les diferents alçades (per exemple en fractures), en aquest cas no és important. L'altre tipus d'imatge que permet obtenir el SEM amb els electrons retrodispersats permet obtenir una imatge amb la tonalitat en funció de la composició química dels elements. Per elements amb nombre atòmic més baix tenen tonalitats més clares i els elements amb nombre atòmic més alt tenen tonalitats més fosques. Aquest tipus d'imatge permet avaluar la presència d'òxids, carburs i precipitats i un cop identificats saber-ne la composició mitjançant l'espectroscòpia de dispersió per raigs X. Els resultats de les mostres polides no varen permetre identificar diferències entre els diferents tractaments tèrmics, però sí que es va poder identificar els elements que no formaven part de la matriu. A continuació es mostren algunes imatges representatives dels resultats obtinguts en les mostres polides per SEM (figures 3.15, 3.16 i 3.17).

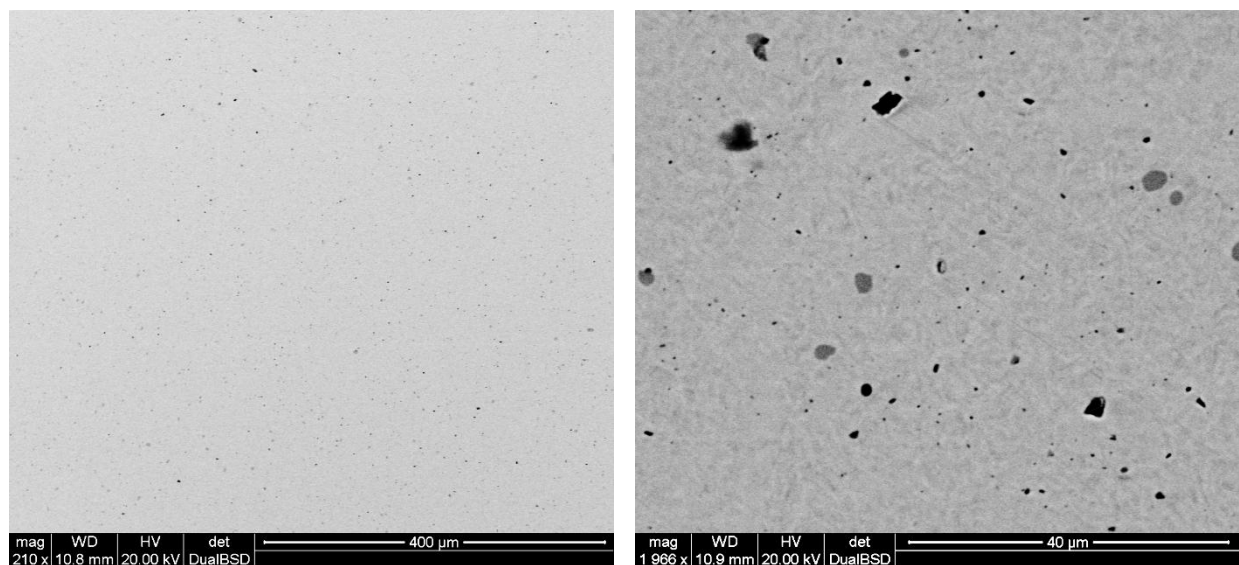


Figura 3.15. Imatges dels electrons retrodispersats per SEM. En la imatge de l'esquerra es pot identificar l'estructura de la mostra HT400 amb una magnificació de x210 i en la imatge de la dreta, una ampliació amb una magnificació de x1966.

A la figura 3.15 es poden apreciar dues imatges obtingudes per SEM. A la imatge de l'esquerra s'aprecia una estructura amb una presència uniformement distribuïda de partícules de mida petita que no es poden identificar amb la magnitud de la imatge (x210), per contra en la imatge de la dreta, amb una magnitud d'ampliació superior (x1966) s'aprecia que les partícules són de diferent naturalesa, a causa de la diferent

tonalitat apreciada en la imatge obtinguda amb els electrons retrodispersats. Per a identificar aquestes partícules es va realitzar una anàlisi en cada partícula amb diferent tonalitat mitjançant l'espectroscòpia de dispersió per raigs X. A continuació es mostren dues imatges representatives d'aquestes anàlisis (figures 3.16 i 3.17) i la taula de resultats (taula 3.4) obtinguda dels EDS realitzats.

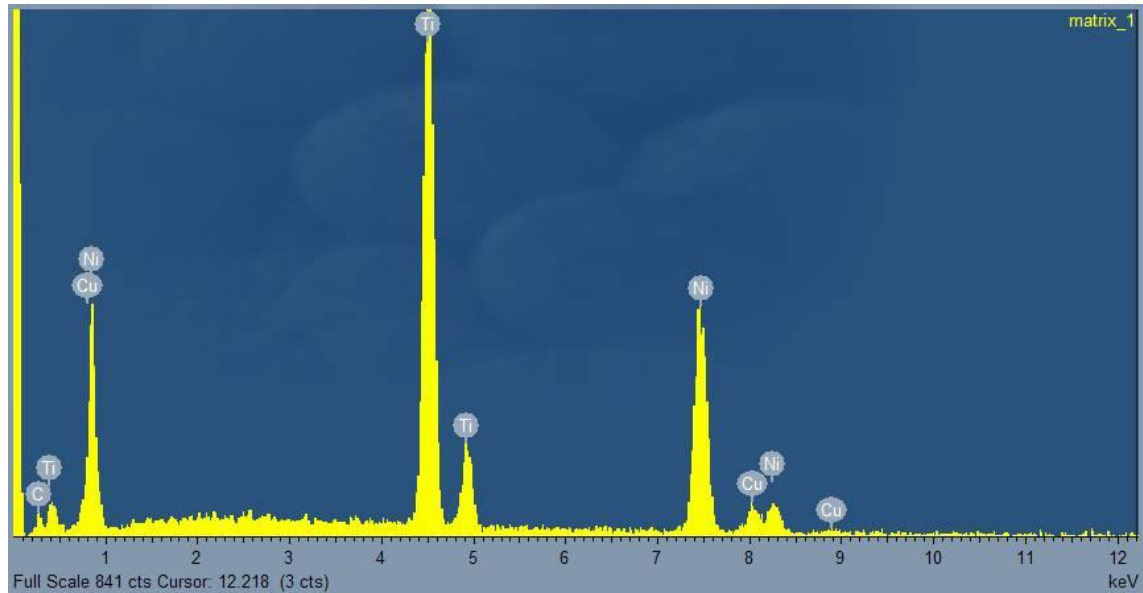


Figura 3.16. Imatge de l'anàlisi d'espectroscòpia de dispersió per raigs X de la matriu general on es poden identificar els elements base de l'aliatge NiTiCu i un petit pic de carburs en una mostra HT450.

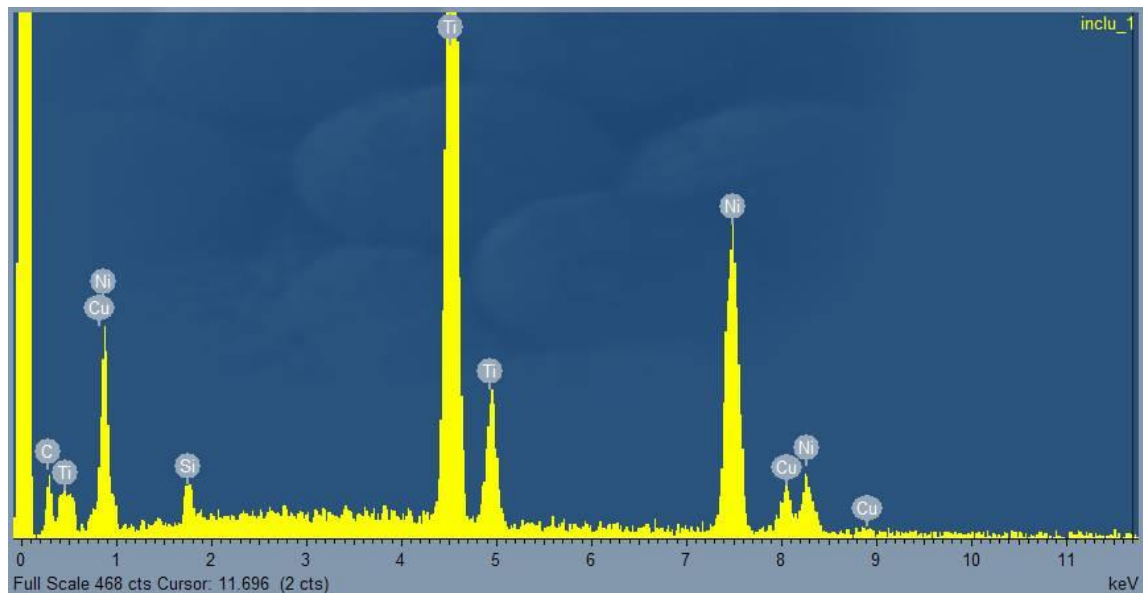


Figura 3.17. Imatge de l'anàlisi d'espectroscòpia de dispersió per raigs X d'una partícula on es poden identificar els elements base de l'aliatge NiTiCu i pic més elevat de carboni i de silici que indica la presència d'un carbur amb una cavitat amb silici allotjat del procés de polit en una mostra HT450.

Resultats en pes (wt%)						
Elements	C	O	Si	Ti	Ni	Cu
Matriu general	2,29			43,44	48,71	5,56
Carbur amb silici	10,88		1,18	48,61	33,24	6,1
Precipitat 1				55,68	37,8	6,52
Precipitat 2	5,25			65,21	24,54	5
Precipitat 3				71,19	24,98	3,83
Precipitat 4	5,51			56,56	34,64	3,29
Òxid/Carbur 1	7,49	7,85		48,47	31,23	4,98
Òxid/Carbur 2	7,95	32		27,4	24,89	5,07

Taula 3.4. Resultats de les anàlisis d'espectroscòpia de dispersió per raigs X en diferents punts per identificar la composició química de possibles òxids, carburs i precipitats en una mostra HT450.

Les figures 3.16 i 3.17 mostren els resultats de forma gràfica de dues anàlisis EDS, en la figura 3.16 es mostra un resultat en un punt de la matriu i en canvi a la figura 3.17 es mostra el resultat en un carbur. Es pot apreciar la diferència en el pic de carboni, molt més elevat en la figura 3.17 que en la 3.16. A més a més, a la figura 3.17 també es detecta un pic de silici que prové del procés de polit, com que molts carburs estan trencats pel procés de polit, els abrasius utilitzats en el polit es queden allotjats en les cavitats dels carburs i per aquest motiu es detecta aquest pic de silici.

A la taula 3.4 es poden veure els resultats d'espectroscòpia de dispersió per raigs X (EDS) en diferents punts, si es selecciona un punt de la matriu (on no hi ha cap canvi de tonalitat) el resultat de la composició química és el que s'esperava amb petites desviacions respecte el nominal en pes (Ti (44,72) Ni(49,34) Cu (5,94)). Si s'analitzen els punts amb tonalitat diferent de la matriu s'aprecien, òxids, carburs i precipitats amb diferents composicions químiques. Com que els resultats obtinguts per EDS no són massa precisos a causa de l'efecte de la matriu, quan es selecciona un punt per identificar la composició d'un precipitat, com que no es coneix quina profunditat té, és probable que si la profunditat del precipitat és petita, el resultat de l'anàlisi no sigui només del precipitat i també estigui influenciat per la matriu. Tot i aquestes incerteses, els resultats de la taula 3.4 junt amb una revisió de la bibliografia referent a precipitats, va permetre generar un llistat de possibles precipitats que posteriorment s'utilitzarà en les anàlisis de difracció per raigs X. A continuació es mostra la taula 3.5 amb la recopilació dels possibles precipitats, òxids i carburs recopilats de la bibliografia (Karbidov et al., 2011; Mueller and Knott, 1963; Satto et al., 2001; Shabalovskaya et al., 2008) amb el seu resultat de quantificació en pes de cada element.

wt(%)	TiC	TiO ₂	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni ₃	TiNi ₃	Ti ₃ Ni ₄	Ti ₁₁ Ni ₁₄	Ti ₂ NiO	Ti ₄ Ni ₂ O	TiNi ₂	TiCu ₂
Ti	79,95	59,94	62,00	35,23	21,38	37,96	39,06	56,18	58,95	28,97	27,36
Ni			38,00	64,77	78,62	62,04	60,94	34,43	36,13	71,03	
Cu											72,64
O		40,06						9,39	4,92		
C	20,05										

Taula 3.5. Llistat de possibles precipitats presents en les mostres amb la quantificació en pes (wt%) de cada element segons formulació.

3.4.2.1. Anàlisi de les provetes assajades a tracció fins a trencament

Les provetes utilitzades per a la caracterització mecànica de l'apartat 3.2.1, es varen analitzar per SEM per veure les diferències en la fractura dels diferents HT. Com que el comportament global tensió-deformació és força similar en tots els HT, amb una deformació màxima similar (60-70%) no s'aprecien grans diferències entre els HT. A la figura 3.18 es pot veure una mostra de les imatges de la fractura d'un HT de baixa temperatura (HT400) i una d'alta temperatura (HT600).

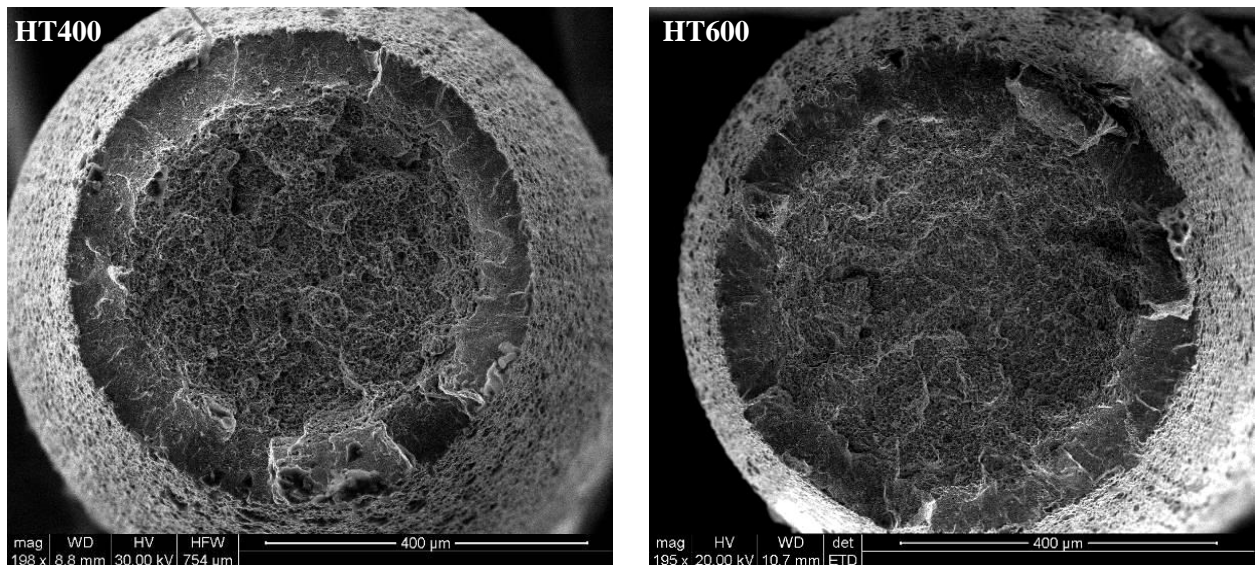


Figura 3.18. Imatges de les fractures dúctils de les provetes assajades fins a trencament, HT400 (imatge esquerra) i HT600 (imatge dreta).

Tal i com s'ha explicat anteriorment, amb les mostres polides per a l'observació al SEM només es podien identificar partícules mitjançant els electrons retrodispersats, ja que amb els electrons secundaris no es podia identificar cap part diferent en la microestructura, ja que amb la mostra polida no hi ha diferències i en les mostres atacades no es podia diferenciar. Per aquest motiu, es va provar d'ampliar les imatges de la figura 3.18 i analitzar la microestructura. L'observació a alts nivells de magnificació va mostrar diferències entre els HT. A la figura 3.19 es mostra una representació de les imatges preses amb un factor d'ampliació de 21000. En aquestes imatges es poden identificar els trets característics d'una fractura dúctil amb una morfologia de valls i muntanyes i una sèrie de partícules. Aquestes partícules canvien entre els diferents HT i com que totes les mostres provenen del mateix lingot es va descartar que les diferències en partícules poguessin ser fruit de major o menor presència d'òxids i/o carburs. La diferència de partícules entre els HT es va atribuir al canvi de la presència de precipitats (Ti_2Ni) associada a fenòmens de recristal·lització i creixement de gra identificats igualment per altres autors (Lin et al., 2009; Lopez et al., 2001; Ramaiah et al., 2011; Zarnetta et al., 2012). Les imatges obtingudes per SEM amb les partícules es varen analitzar amb el software Image J (Abramoff et al., 2004) per avaluar la mida i distribució de les partícules entre els diferents HT. Els resultats de l'anàlisi de les partícules amb el software Image J es mostra a la taula 3.6 i la identificació de les partícules es pot veure a la figura 3.19.

La figura 3.20 mostra l'histograma de la distribució de partícules per mida per tots els HT. En l'histograma es pot apreciar com HT400 i HT450 mostren distribucions similars, amb més del 45% de les partícules en el rang més petit ($0,01-0,02 \mu\text{m}^2$) i no més del 10% de partícules en qualsevol rang de més de $0,04\mu\text{m}^2$. Per contra, HT500 i HT550 mostren una distribució més regular amb el màxim percentatge de partícules en el rang $0,03-0,04 \mu\text{m}^2$ i amb presència d'algunes partícules amb àrees superiors a $0,2 \mu\text{m}^2$. També es poden observar grans diferències entre el nombre i l'àrea mitjana de les partícules. HT400 i HT450 mostra un gran nombre de partícules (més de 200), i en comparació HT500 i HT550 no superen les 100 partícules. Un altra característica que diferencia els HT és l'àrea mitjana de les partícules, amb una àrea mitjana al voltant de $0,02 \mu\text{m}^2$ per HT400 i HT450 i àrea mitjana al voltant de $0,06 \mu\text{m}^2$ per HT500 i HT550.

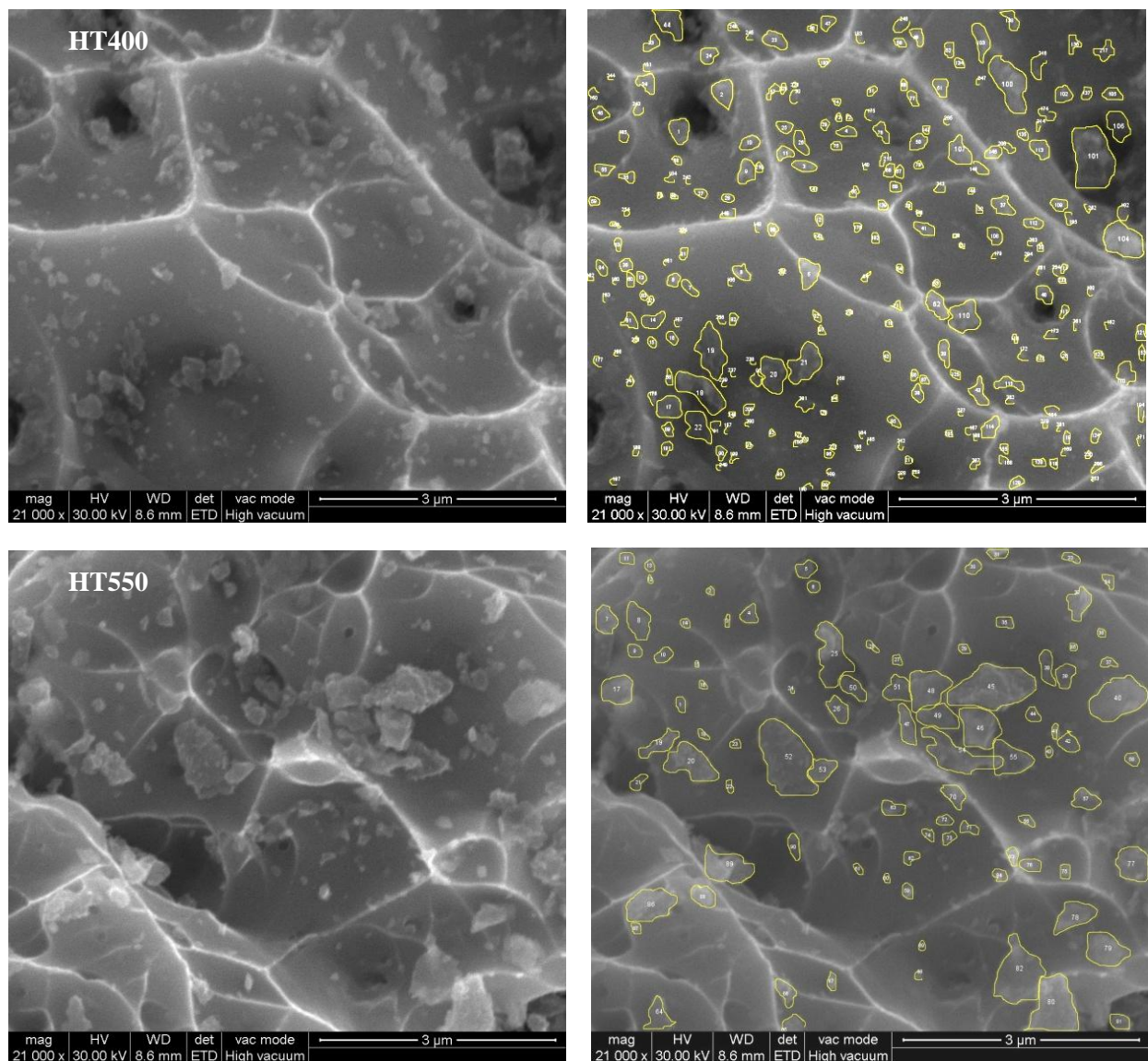


Figura 3.19. Imatges obtingudes amb SEM a un factor d'ampliació de 21000 de les provetes assajades fins a trencament on es pot observar la microestructura amb presència de partícules. Imatges superiors HT400, original (esquerra) i després de quantificar les partícules (dreta). Imatges inferiors HT550, original (esquerra) i després de quantificar les partícules (dreta).

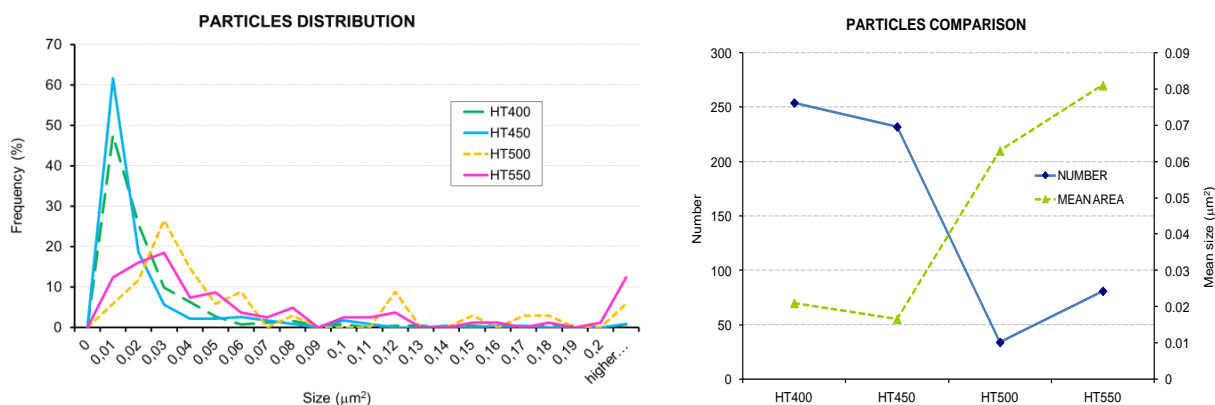


Figura 3.20. Comparativa de distribucions per mida de les partícules entre HT. Histograma amb freqüències de partícules (%) (esquerra) i resum per nombre i àrea mitjana (μm^2) (dreta).

Com a valoració global de les imatges obtingudes per SEM amb partícules, es poden observar diferents distribucions i mides de partícules entre els HT. A 500°C es produeix un canvi a causa de l'inici de la recristal·lització que fa caure el nombre de partícules, però si es segueix augmentant la temperatura, el nombre de partícules augmenta lleugerament. Aquest fenomen es pot deure a una difusió accelerada tal i com han observat altres autors (Pelton, 2003) en aliatges similars i temperatures similars. Amb l'augment de la temperatura del HT també es pot apreciar un nombre major de partícules de mida gran. Aquest canvi de mida pot estar relacionat amb el canvi de propietats mecàniques (disminució de la rigidesa observada a partir de 550°C) (Vojtech, 2011) i al mateix temps, el canvi en nombre i mida de les partícules també afecta a la falta de coherència entre les partícules i la matriu, provocant una pèrdua de resistència mecànica (Frick, 2005).

	HT400	HT450	HT500	HT550	HT600	HT650
Quantitat partícules	254	232	34	81	74	28
Relació partícules/àrea	59,1	53,9	7,9	18,8	17,2	6,5
Àrea mitjana de partícules	0,021	0,016	0,063	0,081	0,087	0,153
Àrea partícules	5,44	3,84	2,15	6,53	6,45	4,29
% Àrea partícules	12,5	8,8	4,9	15,0	14,8	9,9

Taula 3.6. Resultats de l'anàlisi de partícules amb el software Image J de les imatges obtingudes per SEM de les mostres assajades a tracció fins a trencament

3.4.3. Difracció de raigs X (XRD)

Tal i com s'ha comentat en la part de microscòpia, mitjançant aquesta tècnica es va poder fer una anàlisi qualitativa de les diferències microestructurals dels diferents HT, però no es va poder determinar el percentatge de fases presents ni el tipus exacte de precipitats presents en la microestructura. Per aquest motiu es va procedir a realitzar una anàlisi mitjançant la tècnica de difracció de raigs X.

Aquesta tècnica permet determinar de forma més precisa quina és la microestructura present en cada HT i poder diferenciar els canvis produïts per la temperatura del HT (mida de cristallet, fases presents en pes (wt%), grau de microdeformació (ϵ_0) i textura).

En un primer intent es va procedir a realitzar les anàlisis amb l'equip dels Serveis Científics i Tècnics de la URV descrit en l'apartat 2.2.6.1 del capítol de Materials i mètodes. Aquest equip treballa amb el mode de reflexió i la penetració aproximada aconseguida en la mostra és de $10\mu\text{m}$. Aquest valor tant baix pot provocar afectacions en els resultats a causa de la preparació de les mostres, per aquest motiu es varen analitzar mostres amb la mínima preparació metal·logràfica i mostres amb la mateixa preparació metal·logràfica que la utilitzada per a microscòpia. En les mostres amb la mínima preparació metal·logràfica els resultats estaven distorsionats per la capa superficial d'òxid i es varen descartar. Els difractogrames obtinguts amb les mostres obtingudes a partir de la preparació metal·logràfica de microscòpia varen permetre confirmar i identificar que les fases majoritàries presents a alta i baixa temperatura eren la fase B2 (austenita) i la fase B19' (martensita) respectivament. Tot i poder identificar les fases majoritàries, no va ser possible fer-ho per a les fases minoritàries (carburs i precipitats). La dificultat en identificar fases minoritàries es deu a dues causes, la primera és que les fases austenita i sobretot la martensita mostren una gran quantitat de pics i fan que els pics que permetrien identificar les fases minoritàries quedin tapats pels pics de les fases majoritàries. La segona dificultat prové del soroll del senyal d'intensitat del difractograma, com que la intensitat que produeixen els pics dels precipitats són petites, és fa difícil concloure si es produeix un canvi en la intensitat per un canvi de fons en el senyal o bé per una reflexió.

Donades les dificultats explicades en el paràgraf anterior es va sol·licitar un experiment al sincrotró ALBA per tal de poder solucionar tots els problemes identificats i així poder quantificar les fases minoritàries i els canvis microestructurals produïts per la temperatura del HT. A la figura 3.21 es pot observar una comparació dels resultats obtinguts amb el difractòmetre de la URV i amb el sincrotró ALBA de la mateixa mostra.

A la figura 3.21 es mostra una comparativa entre tres difractogrames obtinguts de la mateixa mostra a la mateixa temperatura (30°C), un dels difractogrames és l'obtingut al sincrotró ALBA i els altres dos estan adquirits amb l'equip de la URV. Per a poder fer aquesta comparació s'ha passat l'eix de les abscisses a $1/d$, on d és l'espaiat interplanar, enlloc del paràmetre més comú 2θ segons la llei de Bragg (equació [17]), aquesta conversió s'ha fet perquè la longitud d'ona és diferent en cada equip, en el cas de l'equip del sincrotró ALBA, la longitud d'ona és de $0,4132 \text{ \AA}$ i en el cas de la URV, és de $1,5406 \text{ \AA}$.

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Eq [17]

En els difractograms adquirits per l'equip de la URV, no es detecten la majoria de pics del difractograma i només permet identificar alguns pics de la fase B19'. En canvi, el difractograma obtingut en el sincrotró ALBA, és un senyal molt net, on es detecten molts més pics, inclosos els tres pics dels precipitats Ti_2Ni , marcats a la figura i amb un mínim soroll de fons.

La diferència entre els dos difractograms de la URV és la posició de la mostra, en un és va obtenir de forma transversal (amb una mostra encapsulada per a observació al microscopi) i en l'altre es va obtenir de forma longitudinal igual que es va fer a l'ALBA. Les diferències entre els difractograms longitudinal i transversal de la URV es deuen a la baixa penetració dels raigs X, amb un valor aproximat de $10\text{ }\mu\text{m}$ que provoca grans diferències en el difractograma longitudinal i transversal per la textura. Per contra, en el sincrotró ALBA, la penetració aproximada dels raigs X és de $165\text{ }\mu\text{m}$ i tot i no tenir el senyal de tota la secció, aquesta és molt més representativa de tot el material.

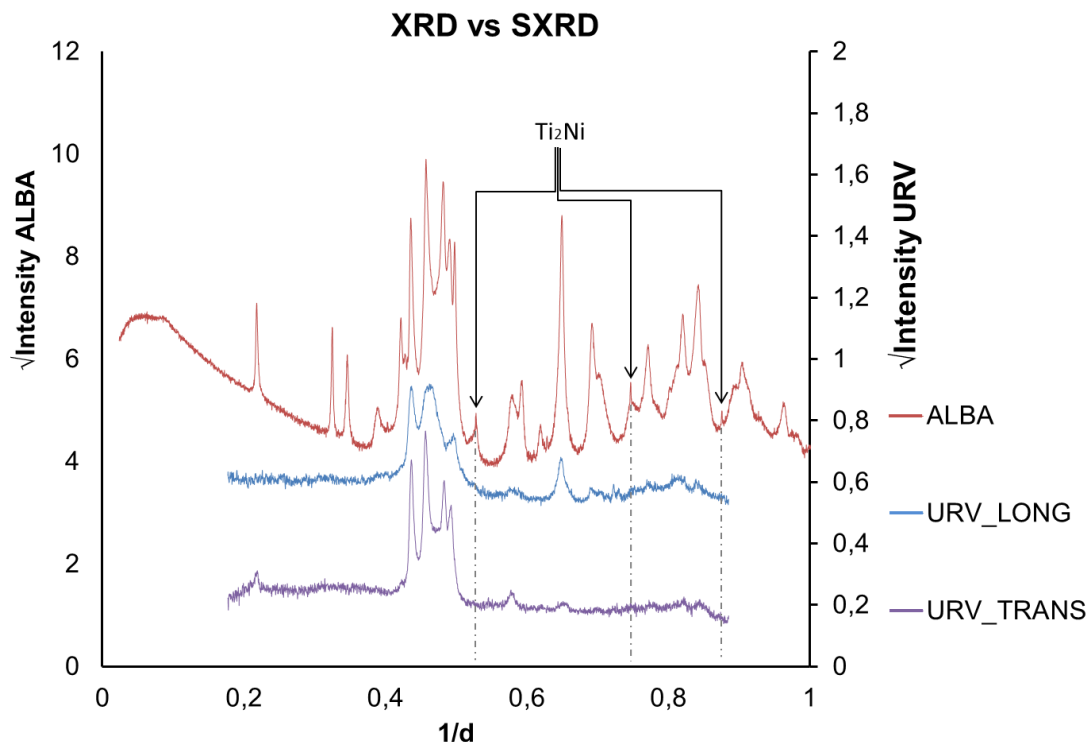


Figura 3.21. Resultat comparatiu dels difractograms obtinguts de la mateixa mostra (HT500) en l'equip URV i amb el sincrotró ALBA realitzats a 30°C previ refredament a 0°C .

Els resultats mostrats d'ara en endavant de difracció de raigs X, han estat obtinguts a l'equip de la línia de llum BL04-MSPD (Material Science and Powder Diffraction) del Sincrotró ALBA. Es poden consultar les característiques a l'apartat 2.2.6.2 del capítol de Materials i mètodes.

Els difractograms es varen adquirir a 120°C perquè en aquesta temperatura la principal fase present és la fase austenita (B2) i a causa de l'alta simetria (produeix poques reflexions), es poden detectar les fases minoritàries. L'anàlisi dels difractograms obtinguts es va portar a terme amb el software TOPAS 4.2

(BRUKER, 2009) amb rutines locals. Per identificar, quantificar i estudiar la microestructura de les fases es va utilitzar el mètode Rietveld (Rietveld, 1969). La contrastació per a la identificació de les fases es va fer amb la base de dades ICDD PDF-2, versió 2007.

Per a la interpretació dels difractogrames, l'orientació preferent de la fase NiTiCu-austenita (B2) es va corregir segons el mètode esfèric-harmònic generalitzat, GSH, (Järvinen, 1993) i la textura es va calcular a partir del conjunt de coeficients harmònics, C_{ij} , determinats de l'ajust Rietveld amb el mètode GSH. En les fases minoritàries, l'orientació preferent es va corregir a partir del model de March-Dollase (Dollase, 1986).

L'anàlisi microestructural a partir de l'amplada dels pics es va realitzar per l'aproximació de Double-Voigt (Balzar, 1999). Segons aquesta aproximació, en el millor cas es pot ajustar la convolució de fins a quatre funcions, una Lorenziana i una Gaussiana per l'efecte de la mida de cristallet (β_{LS} i β_{GS}) i una Lorenziana i una Gaussiana pels efectes de distorsió o microdeformació (β_{LD} i β_{GD}). Aquestes 4 funcions normalment no s'utilitzen sempre perquè estan correlacionades entre elles i només es poden utilitzar totes si hi ha suficient rang d'angle 2θ cobert. En l'anàlisi realitzat es varen utilitzar les components β_{LS} , β_{GS} i β_{GD} per la fase majoritària NiTiCu austenita (B2) i en les fases minoritàries s'ha utilitzat la component β_{LS} per l'efecte de la mida de cristallet.

Les estructures cristal·lines utilitzades en l'anàlisi amb el mètode Rietveld i l'orientació preferent escollida per a cada fase es mostren a la taula 3.7. Els resultats de les anàlisis es mostren a les taules 3.8 i 3.9 i amb la figura 3.22. A les taules 3.8 i 3.9 també es presenta el valor entre parèntesi de la incertesa del càlcul, fent referència a l'últim dígit del valor calculat.

Nomenclatura de les fases	Sistema, grup espacial	Paràmetres de la cel·la	Posicions atòmiques (x; y; z)	Correccions de les orientacions i direccions preferents	Referència
NiTi Austenita (B2)	Cúbic Pm-3m	a: 3,015Å	Ni (0; 0; 0) Ti ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	GSH, ordre 8	(Dwight, 1959)
NiTi Martensita (B19')	Monoclínic P21/m	a: 2,898Å b: 4,108Å c: 4,646Å β : 97,78°	Ti (0,4176; $\frac{1}{4}$; 0,2164) Ni (0,0372; $\frac{1}{4}$; 0,6752)	GSH, ordre 6 March-Dollase (100) i (101)	(Kudoh et al., 1985)
Ti₂Ni	Cúbic Fd-3m	a: 11,3193Å	Ti ($\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}$) Ni (0,912; 0,912; 0,912)	March-Dollase (001)	(Mueller and Knott, 1963)
TiC	Cúbic Fd-3m	a: 4,328Å	Ti (0; 0; 0) C ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	March-Dollase (111)	(Christensen, 1978)

Taula 3.7. Dades utilitzades per a l'anàlisi amb el mètode Rietveld de les diferents fases.

A continuació es mostren les fases minoritàries detectades després de l'anàlisi dels difractogrames:

NiTiCu-Martensita (B19'): Aquesta fase segons la hipòtesi de transformació ideal on tota la martensita es transforma en austenita, no hauria de ser present a la temperatura a què es varen adquirir els difractogrames (120°C, molt superior a A_f per a tots els HT). Per contra, com ja és conegut, part de la martensita es queda retinguda i no es pot transformar, com més alt és aquest percentatge, menor és la

transformació. El resultat obtingut mostra un baix percentatge de martensita retinguda (2,9-1,3 wt%). Respecte als pics d'aquesta fase, són amples i per tant indiquen una mida petita de cristallet o bé una alta microdeformació. No s'ha pogut discriminar entre aquests dos factors, però sembla més probable que l'amplitud dels pics provingui d'una mida de cristallet molt petita i s'ha descartat l'opció de la microdeformació, els resultats obtinguts han donat una mida de cristallet entre 6 i 12 nm.

Fase Ti_2Ni : Aquesta fase era l'esperada en forma de precipitat segons els resultats de microanàlisi EDS realitzats al SEM. Els resultats mostren que aquesta fase és present en tots els HT (0,92 a 1,41 wt%) i presenta una tendència incremental amb la temperatura del HT. Els pics identificats d'aquesta fase són pics molt estrets en comparació amb la martensita. Aquesta fase també s'havia identificat en un estudi similar (Jones and Dye, 2013) com a $Ti_2(Ni, Cu)$ amb un sistema cúbic simètric i un paràmetre de cel·la $a=11,33\text{\AA}$. L'estructura considerada per l'anàlisi és la Ti_2Ni , amb grup espacial Fd-3m i un paràmetre de cel·la $a=11,3729\text{\AA}$. És molt possible que les dues fases siguin iguals i la possibilitat de contingut de Cu no es va descartar, però amb el baix percentatge detectat d'aquesta fase és difícil fer un ajust substitutiu entre Ni i Cu.

Fase TiC: La presència dels pics d'aquesta fase també era esperada segons els resultats de microanàlisi EDS realitzats al SEM. Els resultats mostren que és present en tots el HT i es detecta a partir de les reflexions 111 i 311 de molt baixa intensitat. La resta de reflexions d'aquesta fase estan completament tapades per les altres fases. Els resultats varen poder confirmar que la presència d'aquesta fase és molt baixa i uniforme entre totes les mostres, amb un valor mitjà de 0,5% en pes. Aquests valors no s'han posat a les taules de resultats perquè siguin més clares les diferències entre els HT i perquè el valor obtingut pot no ser massa exacte a causa que el càlcul s'ha fet només a partir de poques reflexions. La fase TiC no es considera que tingui cap efecte en el canvi de comportament dels HT, perquè aquesta fase no canvia amb les temperatures realitzades de HT i és habitual que existeixi a causa del procés de producció del lingot base. Altres autors han estudiat l'aparició dels carburs i l'efecte de la variació segons el procés productiu (Karbidov et al., 2011; Shabalovskaya et al., 2008).

Els pics que identifiquen cada fase es poden apreciar a la figura 3.22. Per simplificar i fer més entenedora la figura 3.22 només es mostren els difractogrames de les mostres HT400 i HT650, on es poden apreciar les majors diferències entre els HT.

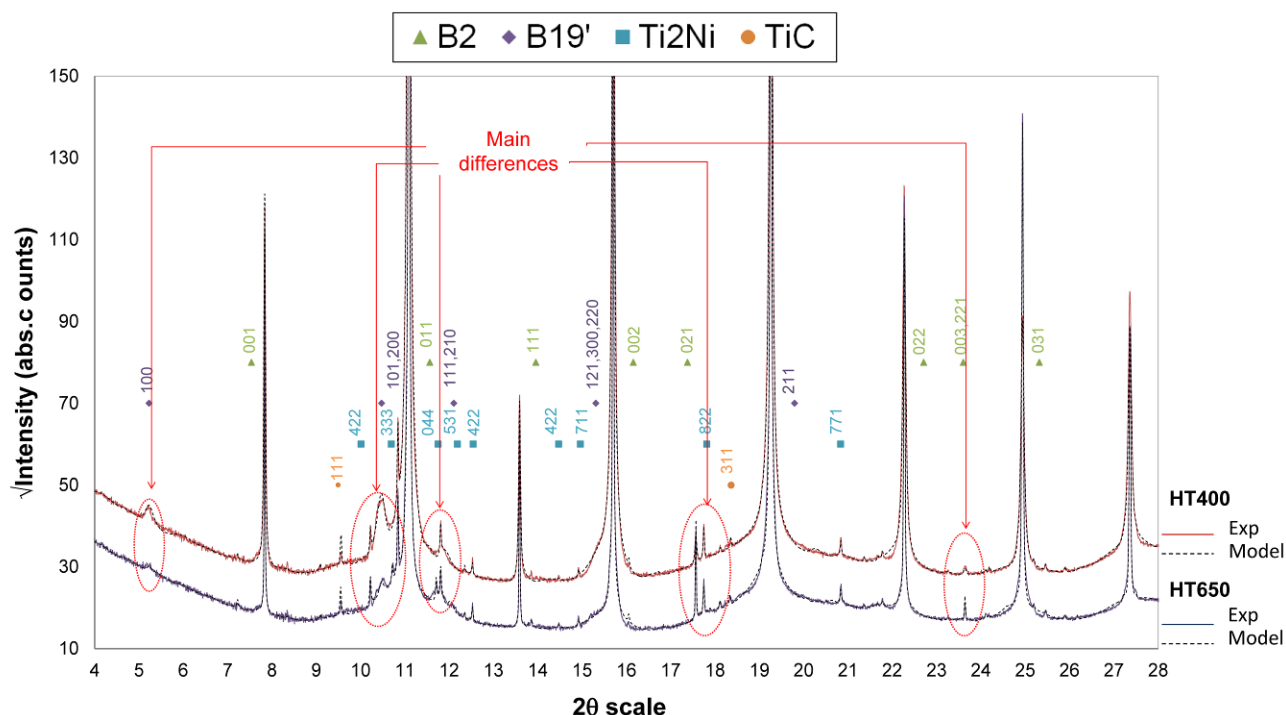


Figura 3.22. Difractogrames de les mostres (Exp) HT400 i HT650 a 120°C i l'ajust amb el mètode Rietveld (Model). A la figura es mostren els principals pics de Bragg amb els índexs hkl per cada fase.

Per identificar millor les diferències entre els difractogrames de la figura 3.22, s'han marcat les zones on s'aprecien majors canvis. Aquests canvis es produeixen només per valors de 2θ baixos, per tant, la figura 3.22 només representa una part del difractograma adquirit. També es pot apreciar que la fase Ti_2Ni està clarament identificada per diversos pics de reflexió. Aquests resultats són comparables als de Jones i Dye (Jones and Dye, 2013).

Mostra	NiTiCu-Austenita (B2)	NiTiCu-Martensita (B19')	Ti_2Ni	R_{wp}
HT400	96,2 (4)	2,9 (4)	0,932 (5)	5,71
HT450	97,0 (4)	2,1 (4)	0,921 (5)	6,08
HT500	96,5 (4)	2,3 (4)	1,147 (6)	5,44
HT550	96,8 (5)	2,0 (5)	1,174 (7)	5,99
HT575	97,4 (6)	1,3 (6)	1,273 (9)	7,29
HT600	97,3 (3)	1,3 (3)	1,409 (6)	5,98
HT650	97,2 (3)	1,4 (3)	1,411 (7)	6,27

Taula 3.8. Resultats de l'anàlisi quantitatiu de presència de fases en pes (wt %) pel mètode Rietveld. També es mostra el factor de bondat de l'ajust Rietveld (R_{wp}).

El càlcul de l'índex de textura, (Bunge, 1982) s'ha realitzat a partir dels coeficients harmònics, C_{ij} , (veure equació [18]) com una mesura del grau de textura, tenint en compte que un material sense textura tindria un índex unitari i que l'índex és infinit per un monocristall. Els resultats de l'índex de textura es poden veure a la taula 3.9.

$$J = 1 + \sum_{l=2}^L \left[\frac{1}{2l+1} \right] \cdot \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l |C_l^{mn}|^2 \quad \text{Eq [18]}$$

	NiTiCu-Austenita (B2)		NiTi-Martensita (B19')	
	Índex de Textura	Microdeformació (e0)	Índex March-Dollase	Mida del cristallet (LVol-IB)
HT400	1,145(1)	0,069(1)	1,19(6) ; 0,2(1)	6,4(3)
HT450	1,107(1)	0,03(5,0)	1,3(1) ; 0,2(2)	6,3(4)
HT500	1,134(1)	0,0467(7)	1,6(1) ; 0,2(2)	6,4(4)
HT550	1,0314(6)	0,016(14)	1,5(2) ; 0,2(4)	6,4(8)
HT575	1,0235(6)	0,0171(5)	1,2(2) ; 0,2(4)	6,4(8)
HT600	1,0258(5)	0,0167(5)	1,7(2); 0,2(3)	8,2(8)
HT650	1,0317(6)	0,0156(6)	1,4(1); 0,2(9)	12,7(2,0)

Taula 3.9. Resultats de l'índex de textura calculat des de la correcció de l'orientació preferent utilitzant la correcció esfèrica d'harmònics. També es mostren els resultats de microdeformació (e0), mida del cristallet (LVol-IB) i l'índex March-Dollase per la correcció de l'orientació preferent de les fases B19' i B2.

Els resultats de XRD mostren que inclús amb la mínima temperatura de HT (400°C) hi ha presència de precipitats Ti_2Ni i la quantitat de precipitats augmenta amb l'increment de temperatura del HT. Aquests resultats poden confirmar els resultats de l'anàlisi de partícules a les imatges obtingudes per SEM. Tot i que les partícules també poden contenir part de la matriu, s'entén que la quantitat de partícules està relacionada amb la presència de precipitats Ti_2Ni .

Els resultats de microdeformació de la taula 3.9 confirmen que el HT permet alliberar les tensions generades en el conformat (dislocacions), amb una reducció de la microdeformació amb l'augment de temperatura de tractament tèrmic, però sobretot es detecta que a partir de HT550, el valor es manté gairebé constant. Aquest fet juntament amb el canvi de textura indiquen que la recrystal·lització es produeix entre 500 i 550°C. Aquestes dades també confirmen l'anàlisi de partícules realitzades amb les imatges de SEM on s'aprecia un augment de la mida de les partícules a partir de HT550. A més a més la mida del cristallet augmenta en la fase B19' en HT600 i HT650, i per tant, els canvis de mida de cristallet poden interactuar amb els precipitats Ti_2Ni i per tant fan més vàlida la hipòtesi exposada anteriorment d'un canvi d'una distribució coherent entre els precipitats i matriu, a una distribució incoherent, que modifica les propietats mecàniques i de memòria de forma.

Els resultats de les anàlisis de difracció han permès confirmar els canvis microestructurals en els diferents HT. Els resultats també han permès confirmar les hipòtesis realitzades mitjançant les tècniques de microscòpia i clarificar els resultats dels assaigs mecànics. L'eliminació de les dislocacions produïdes pel conformat en fred que millora la resistència mecànica es pot apreciar per l'evolució de la microdeformació del cristallet mesurada per XRD. La recrystal·lització que comporta el HT a altes temperatures es pot apreciar per l'índex de textura i es detecta l'inici de la recrystal·lització a partir de

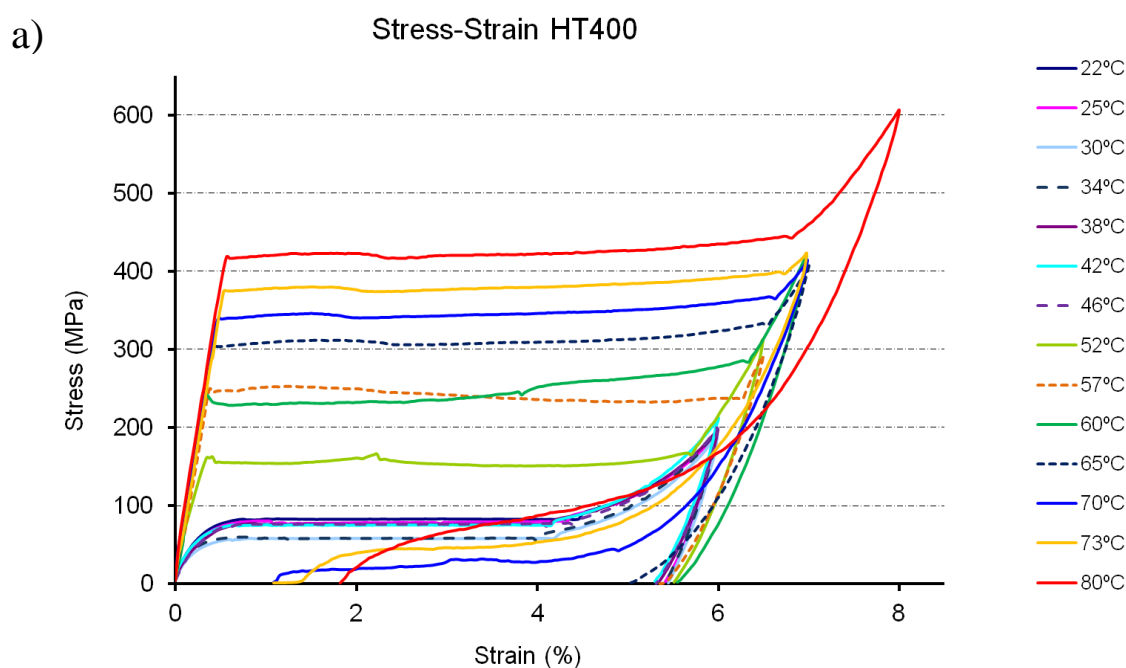
500°C. A temperatures superiors (600 i sobretot 650°C) es detecta un augment de la mida de gra (Lvol-IB). Finalment, l'anàlisi per XRD ha permès confirmar la presència de la fase Ti_2Ni i la seva evolució amb la temperatura del HT. Aquest últim resultat ha confirmat els resultats obtinguts per SEM i reforça la hipòtesi del canvi d'una estructura amb una distribució coherent de precipitats de mida petita en els HT de baixa temperatura (fins a HT500) i un canvi a una distribució incoherent amb l'aglomeració dels precipitats i la interacció amb les fronteres de gra que justificaria els grans canvis de comportament observats en HT600 i HT650.

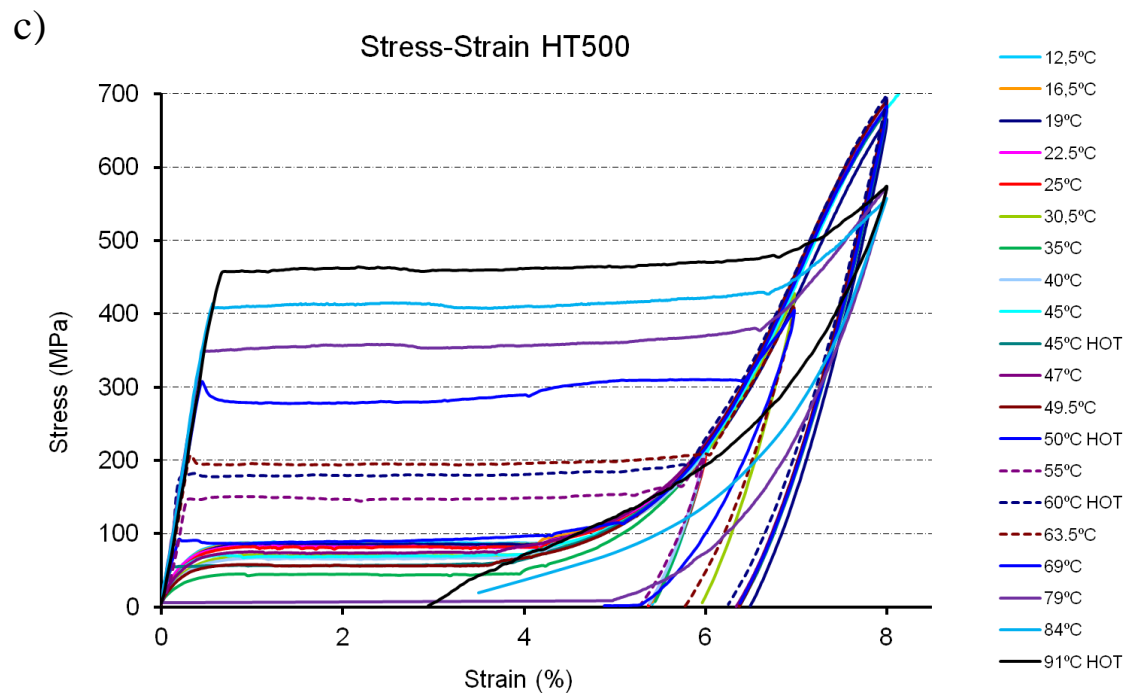
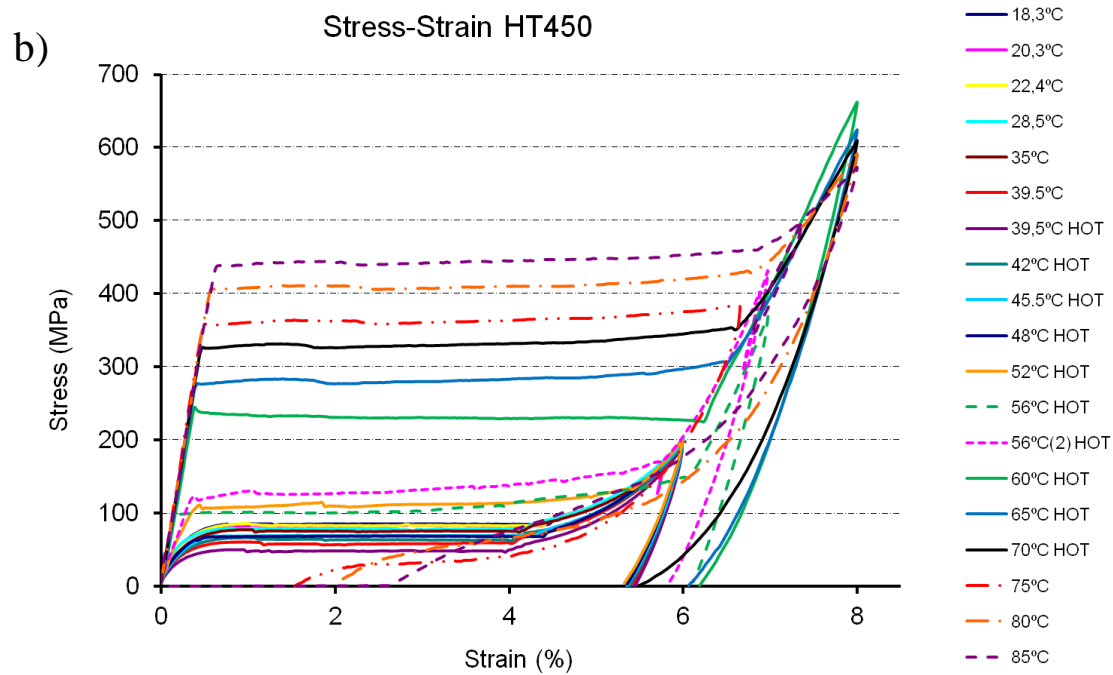
3.5. Comportament tensió-deformació isotèrmic a tracció

Per a la caracterització termomecànica dels SMA, es varen realitzar assaigs isotèrmics a diferents temperatures per determinar l'evolució de la tensió crítica, el mòdul elàstic i la longitud de l'altiplà (fi del procés de demaolat sense augment de tensió). Aquests assaigs es varen realitzar segons les característiques descrites a l'apartat 2.2.9 del capítol de Materials i mètodes i amb una velocitat d'assaig de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En aquest apartat i en el proper capítol d'estudi del comportament respecte al ciclatge termomecànic s'han descartat els HT que tenen pitjor comportament termomecànic (HT575, HT600 i HT650) i la màxima temperatura de tractament tèrmic analitzada és 550°C.

3.5.1. Gràfics tensió-deformació isotèrmics a tracció

Aquests gràfics permeten visualitzar de forma clara i entenedora el canvi de comportament en funció de la temperatura a la que es realitza l'assaig. La figura 3.23 mostra a continuació els gràfics tensió-deformació a diferents temperatures per als diferents HT.





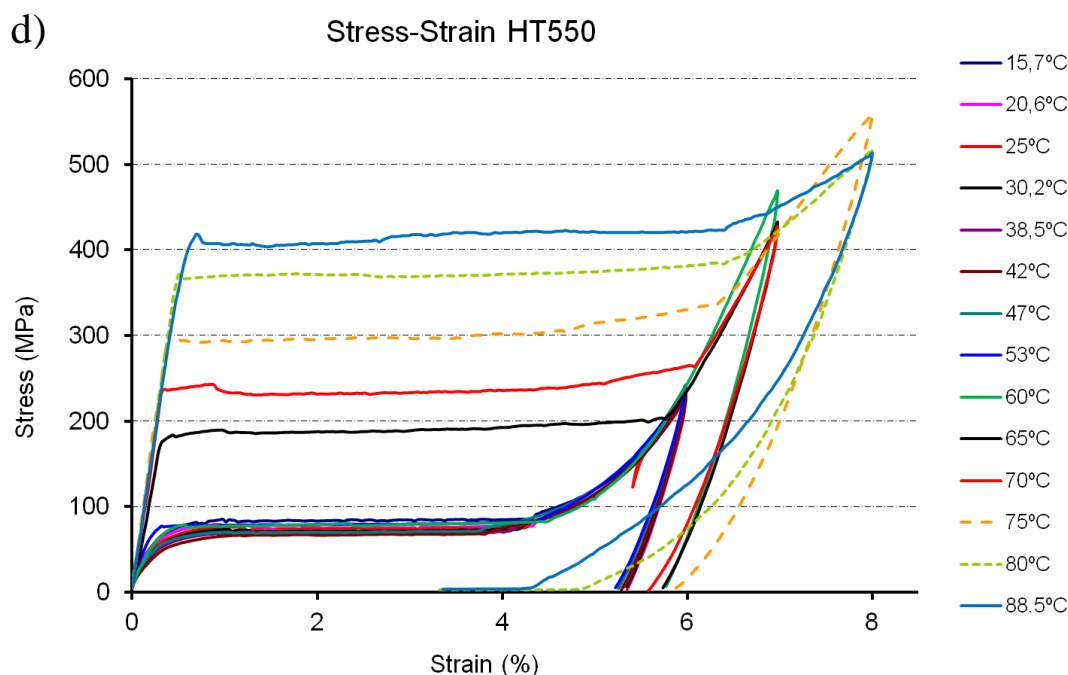


Figura 3.23. Comportament tensió-deformació a diferents temperatures per als diferents HT: a) HT400, b) HT450, c) HT500 i d) HT550

A la figura 3.23 (a, b, c i d) es pot apreciar que tots els HT tenen un comportament similar, amb petites variacions (no apreciables en aquests gràfics però importants tal i com es mostrarà més endavant). Tant si es parteix d'un estat inicial amb fase martensita multivariant (MM), una barreja de martensita multivariant i austenita (M/A), o bé només fase austenita (A), el comportament és similar.

El comportament inicial està definit pel mòdul elàstic de la fase inicial present (E) (qualsevol de les tres comentades anteriorment) fins a arribar a la tensió crítica (CrS), on s'inicia la transformació a martensita induïda per tensió (martensita demaqlada). Un cop s'inicia la transformació a martensita demaqlada, es genera la part horitzontal del gràfic, on augmenta la deformació sense necessitat d'augmentar la tensió. Quan tot el material ha transformat (ϵ_{FD}), s'inicia la deformació elàstica de la martensita demaqlada (E_D) i un cop realitzada la descàrrega es recupera part de la deformació fins a arribar a la deformació residual final.

Per temperatures baixes (estat inicial martensític) el comportament és similar entre els diferents HT, amb poques variacions amb la temperatura. A partir de l'inici de la transformació a fase austenita, es produeixen una sèrie de canvis, bàsicament s'incrementa el mòdul elàstic inicial (E), la tensió crítica (CrS), el nivell de deformació en el que finalitza el procés de demaqlat (ϵ_{FD}) i el mòdul elàstic de la martensita demaqlada (E_D). A més a més també es produeixen majors recuperacions de deformació en la descàrrega amb mòduls de proporcionalitat de descàrrega (E_R) més petits. A continuació es descriu més detalladament l'evolució amb la temperatura dels diferents paràmetres que regeixen el comportament dels assaigs isotèrmics a tracció.

3.5.2. Parametrització del comportament isotèrmic a tracció

Per tal de caracteritzar el comportament isotèrmic d'un actuador amb els quatre HT estudiats mitjançant una aproximació lineal en tot el rang de temperatures d'assaigs, s'han extret els altres paràmetres fonamentals dels gràfics de la figura 3.23. Els paràmetres extrets són: el mòdul elàstic inicial (E), la tensió crítica (CrS), el valor de deformació final de la transformació (ϵ_{FD}), el mòdul de proporcionalitat de la martensita demaçada (E_D) i el mòdul de proporcionalitat de la descàrrega (E_R) per obtenir el valor de deformació residual (ϵ_R). A la figura 3.24 es mostra un exemple del comportament tensió-deformació on es representen els diferents paràmetres utilitzats per a l'aproximació lineal del comportament isotèrmic d'un actuador.

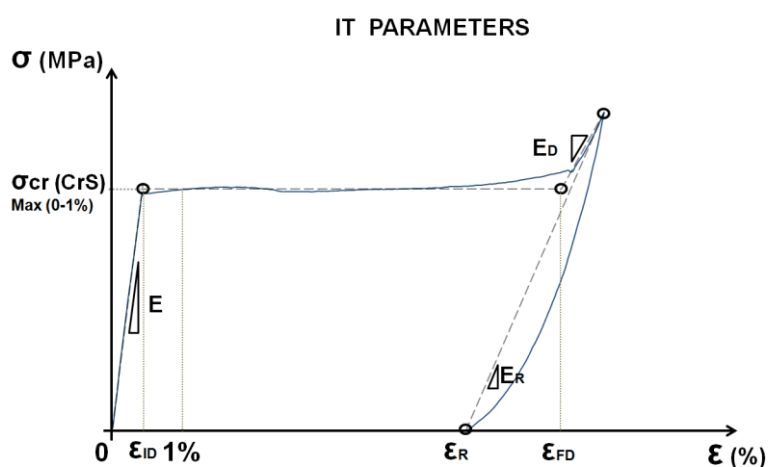


Figura 3.24. Exemple del comportament tensió-deformació on es representen els diferents paràmetres utilitzats per a la linealització del comportament

Per a la simulació del comportament isotèrmic a tracció s'ha realitzat una aproximació lineal de l'evolució dels paràmetres fonamentals del comportament tensió-deformació descrits anteriorment (veure figura 3.24). La majoria de paràmetres fonamentals del comportament tensió-deformació mostren un comportament diferent en dos o tres rangs de temperatura diferents. A continuació es mostren els valors utilitzats de cada paràmetre fonamental del comportament tensió-deformació en els diferents rangs de temperatura (MM, M/A i A) per a l'aproximació lineal del comportament isotèrmic dels diferents tractaments tèrmics (taula 3.10). La nomenclatura utilitzada a la taula 3.10, està formada els sufixes (MM), (M/A) i (A) en cada paràmetre, que indiquen quina es la fase inicial; T_0 i T_1 que determinen el rang de temperatura en °C pel que es vàlida l'aproximació lineal; i els termes de l'aproximació lineal, C_p per al terme del pendent i C_o per al terme independent.

HT400					HT450				
		T ₀	C _p	Co	T ₁	T ₀	C _p	Co	T ₁
CrS (MM)	(MPa/°C)	0	-0,33	83,07	46	0	-0,81	101,85	48
CrS (A)	(MPa/°C)	46	9,9	-349,16	91	48	10,46	-422	91
E (MM)	(MPa/°C)	0	-196,39	29060	42	0	-299,46	33602	42
E (M/A)	(MPa/°C)	42	2702,3	-91684	70	42	1941,4	-65900	70
E (A)	(MPa/°C)	70	1450,3	-30782	91	70	-244,14	85126	91
ε _{FD} (MM)	(ε(%)/°C)	0	-0,023	4,91	42	0	-0,019	4,8	42
ε _{FD} (M/A)	(ε(%)/°C)	42	0,13	-1,58	65	42	0,13	-1,56	65
ε _{FD} (A)	(ε(%)/°C)	65	0,019	5,3	91	65	0,019	5,23	91
E _D (MM)	(MPa/°C)	0	-32,08	3769,9	42	0	-11,16	3400,5	45,5
E _D (M/A)	(MPa/°C)	42	1174,1	-48123	57	45,5	1620,2	-73658	60
E _D (A)	(MPa/°C)	57	-396,8	41136	91	60	-505,7	49530	91
E _R (MM)	(MPa/°C)	0	-135,96	36045	58	0	-88,24	35051	53
E _R (M/A)	(MPa/°C)	58	-2245,6	164953	70	53	-1536,5	127862	75
E _R (A)	(MPa/°C)	70	297,5	-14130	91	75	341,13	-18178	91

HT500					HT550				
		T ₀	C _p	Co	T ₁	T ₀	C _p	Co	T ₁
CrS (MM)	(MPa/°C)	0	-0,74	96,45	50	0	-0,29	84,21	60
CrS (A)	(MPa/°C)	50	9,04	351,93	91	60	11,75	-590,85	91
E (MM)	(MPa/°C)	0	-522,3	36250	40	0	-346,18	33530	42
E (M/A)	(MPa/°C)	40	1624,9	45092	75,5	42	1005,7	-24006	70
E (A)	(MPa/°C)	75,5	-704,13	127729	91	70	91,09	64146	91
ε _{FD} (MM)	(ε(%)/°C)	0	-0,011	4,43	40	0	-0,01	4,51	42
ε _{FD} (M/A)	(ε(%)/°C)	40	0,12	1,39	63,5	42	0,044	1,93	65
ε _{FD} (A)	(ε(%)/°C)	63,5	0,026	4,5046	91	65	0,026	4,23	91
E _D (MM)	(MPa/°C)	0	-12,62	3715,7	47	0	-30	4030,6	47
E _D (M/A)	(MPa/°C)	47	1381,3	62386	63,5	47	656,63	-30113	70
E _D (A)	(MPa/°C)	63,5	-616,35	59068	91	70	-750,34	68539	91
E _R (MM)	(MPa/°C)	0	52,65	36283	55	0	-119,85	38039	58
E _R (M/A)	(MPa/°C)	55	-2322	179980	68	58	-1280,1	117411	80
E _R (A)	(MPa/°C)	68	-401,79	47704	91	80	-12,25	9889,8	91

Taula 3.10. Resum dels valors utilitzats de cada paràmetre fonamental del comportament tensió-deformació en els diferents rangs de temperatura (MM, M/A i A) per a l'aproximació lineal del comportament isotèrmic dels diferents tractaments tèrmics.

3.5.2.1. Variació de la tensió crítica (CrS) amb la temperatura i el HT

La figura 3.25 mostra a continuació l'evolució de la tensió crítica per iniciar la transformació a martensita demaçada (CrS) amb la temperatura de l'assaig per als diferents HT.

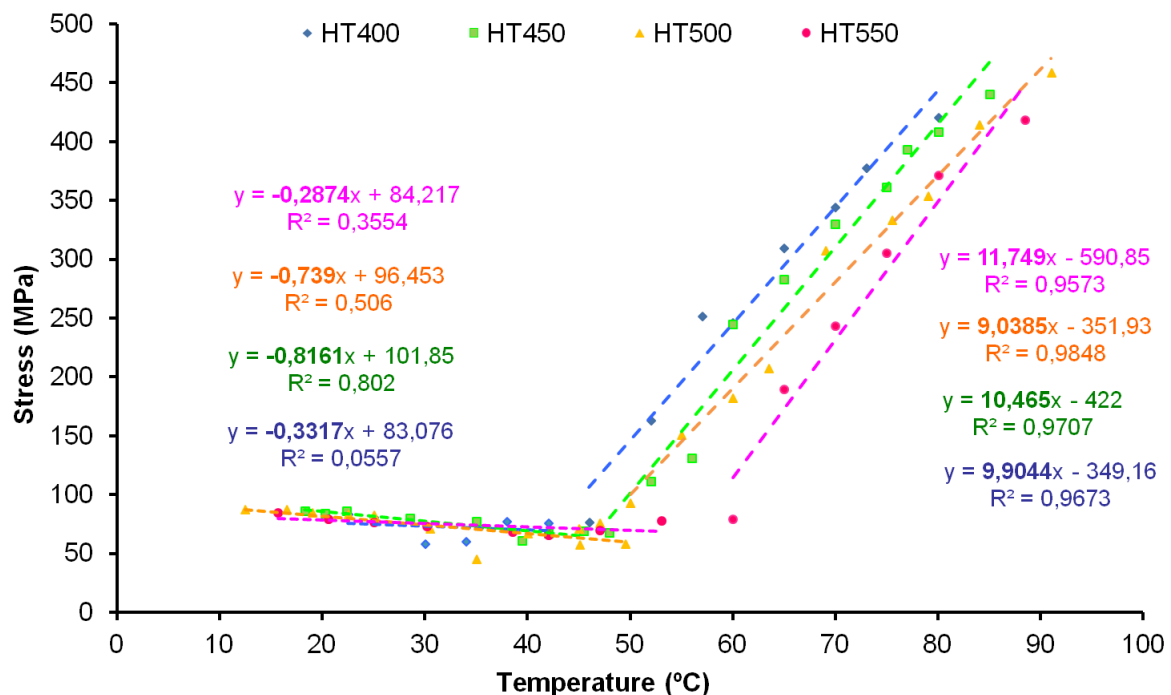


Figura 3.25. Gràfic tensió crítica-temperatura per tots els tractaments tèrmics obtingut a partir de les tensions crítiques de cada tractament tèrmic per cada temperatura d'assaig. A la figura s'indiquen els valors utilitzats de tensió crítica utilitzats en l'aproximació lineal per a la simulació del comportament d'un actuador isotèrmic.

A la figura 3.25, es pot apreciar que tots els HT tenen un comportament similar per temperatures baixes. La tensió crítica és gairebé constant (valor mig 80 MPa) amb una lleugera tendència a disminuir la tensió crítica amb l'augment de la temperatura (pendent aproximat de $-0,5 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$) fins a arribar a la temperatura d'inici de transformació on s'aprecia un canvi dràstic de comportament. A partir de l'inici de la transformació, la tensió crítica augmenta amb la temperatura amb un augment mig de $10 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$ per a tots els HT. Les principals diferències entre els HT es manifesten amb el desfàs en temperatura, així en el HT400, a partir de 45°C ja s'inicia el pendent de 10°C/min , mentre que amb el HT550 no s'inicia fins a una temperatura superior als 60°C . Aquest desfàs es manté amb l'augment de la temperatura.

La caracterització de l'evolució de la tensió crítica amb la temperatura és molt útil per al disseny d'un actuador que ha de treballar en condicions isotèrmiques, ja que permet identificar la tensió necessària per al demacat i per tant, permet fer un disseny acurat de la tensió necessària per iniciar el procés de demacat en cada temperatura d'assaig.

3.5.2.2. Variacions dels mòduls de proporcionalitat tensió-deformació (E , E_D i E_R) amb la temperatura i el HT

A la taula 3.10 es mostren els valors que aproximen linealment els valor de l'evolució del mòdul elàstic inicial (E) amb la temperatura en els tres rangs de temperatura. En el primer rang de temperatura, on la

fase inicial és martensita multivariant (MM), el mòdul elàstic presenta una lleugera tendència a disminuir amb la temperatura (amb un pendent aproximat de 300 MPa/°C). En el rang de temperatures on es troben ambdues fases (M/A) (entre 40 i 60°C) el valor del mòdul elàstic augmenta de forma abrupta. Aquest augment és diferent en cada HT i es pot apreciar que el pendent de HT400 (2702 MPa/°C) és molt més elevat que el de HT500 (1005 MPa/°C). Un cop s'acaba la transformació i la fase inicial és austenita (A), el mòdul elàstic adquireix valors més constants enfront als canvis de temperatura, i tot i presentar diferències en funció del HT, en general presenten un pendent gairebé horitzontal.

Un cop finalitza el procés de demaclarat (ϵ_{FD}), s'inicia la deformació elàstica de la martensita demaclarada, aquesta martensita demaclarada, té un mòdul de proporcionalitat diferent a la martensita multivariant i a la austenita. Per aquest motiu, s'ha realitzat el càlcul del mòdul de proporcionalitat de la martensita demaclarada (E_D). Per tal de tenir un comportament amb la mínima deformació plàstica (on es comença a produir el lliscament (slip) amb deformació plàstica no recuperable amb temperatura), s'ha definit que el límit màxim on és vàlid aquest mòdul és un valor de tensió un 20% superior a la tensió crítica (CrS). A la taula 3.10 es presenten els resultats del mòdul (E_D) en les tres regions de temperatura. En la primera zona (MM), tots els HT presenten un valor similar amb la mateixa variació amb la temperatura. Per contra, quan la temperatura d'assaig es troba en la zona intermèdia (M/A), el HT550 presenta un comportament diferent a la resta de HT, amb uns valors de mòdul inferiors i una menor dependència amb la temperatura. Per altes temperatures, tots els HT presenten valors similars de pendent, amb un pendent lleugerament inferior per HT550.

Un cop es produeix la descàrrega, s'inicia el procés de recuperació, depenent de la temperatura d'assaig es realitzarà una transformació de martensita demaclarada a martensita multivariant per a temperatures inferiors a A_f amb una lleugera recuperació de la deformació i per temperatures d'assaig superiors a A_f es realitzarà una transformació de martensita demaclarada a austenita amb una major recuperació de la deformació. Per a modelitzar aquest comportament, s'ha linealitzat el mòdul de proporcionalitat de recuperació (E_R) amb els valors de tensió i deformació d'inici i final del procés de descàrrega.

A la taula 3.10, es mostren els valors utilitzats de (E_R) en les tres zones de temperatura i pels diferents HT. Per a temperatures d'assaig baixes (MM), el comportament és similar en tots els HT, amb molt poca variació amb la temperatura. En les temperatures intermèdies de transformació (M/A), on es produeix una transformació de martensita demaclarada a una barreja d'austenita i martensita multivariant, hi ha majors variacions. Aquestes variacions fan que mentre en HT400 i HT450, hi hagi una gran recuperació de la deformació (gairebé un comportament superelàstic), en HT500 i HT550, la recuperació de la deformació sigui menor. En el tram de temperatures altes (A), HT400 i HT450, es mantenen amb valors menors (major recuperació de la deformació), amb una tendència a incrementar el mòdul amb la temperatura i HT550 mostra un comportament similar amb valors de mòdul més grans. Per contra HT500, no mostra un

canvi brusc de tendència i segueix disminuint amb la temperatura, sense arribar als valors de HT400 i HT450.

Com a resum de la variació de deformació final recuperada (E_R) amb la temperatura i el HT, es pot concloure que varia significativament amb la temperatura de l'assaig i per un determinat rang de temperatures, en alguns HT presenta un comportament gairebé superelàstic amb recuperacions de deformació del 6%.

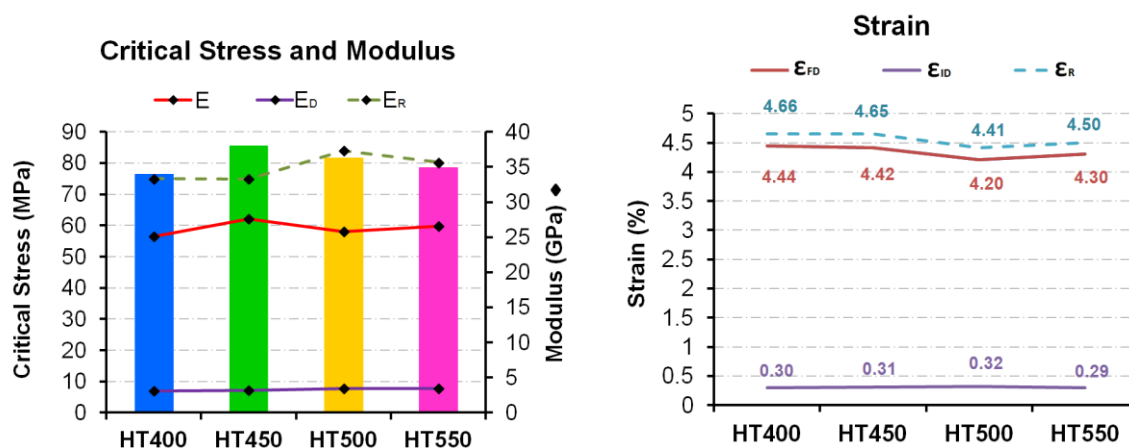
3.5.2.3. Variació del nivell de deformació on finalitza el procés de demaclarat (ϵ_{FD}) i de la deformació recuperada (ϵ_R) amb la temperatura i el HT

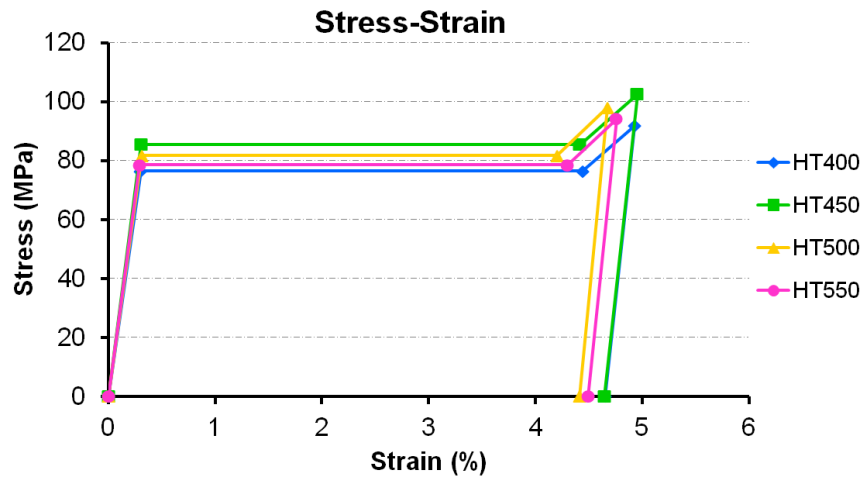
A la taula 3.10 i la figura 3.23 es pot apreciar que en el rang de temperatura on la fase inicial és martensita multivariant (MM), el valor de deformació per al final del procés de demaclarat (ϵ_{FD}) és molt similar en tots els HT i és gairebé constant (valor proper al 4%). En el rang de temperatures on es troben ambdues fases (M/A) (entre 40 i 60°C) el valor de deformació varia en gran magnitud des del 3,5% fins al 6% i a partir de tenir com a fase inicial la fase austenita (A), es segueix una tendència lineal amb un lleuger increment del valor de deformació amb la temperatura fins a un valor màxim del 6,5%.

3.5.2.4. Resultats de la simulació amb els paràmetres característics del comportament isotèrmic a tracció

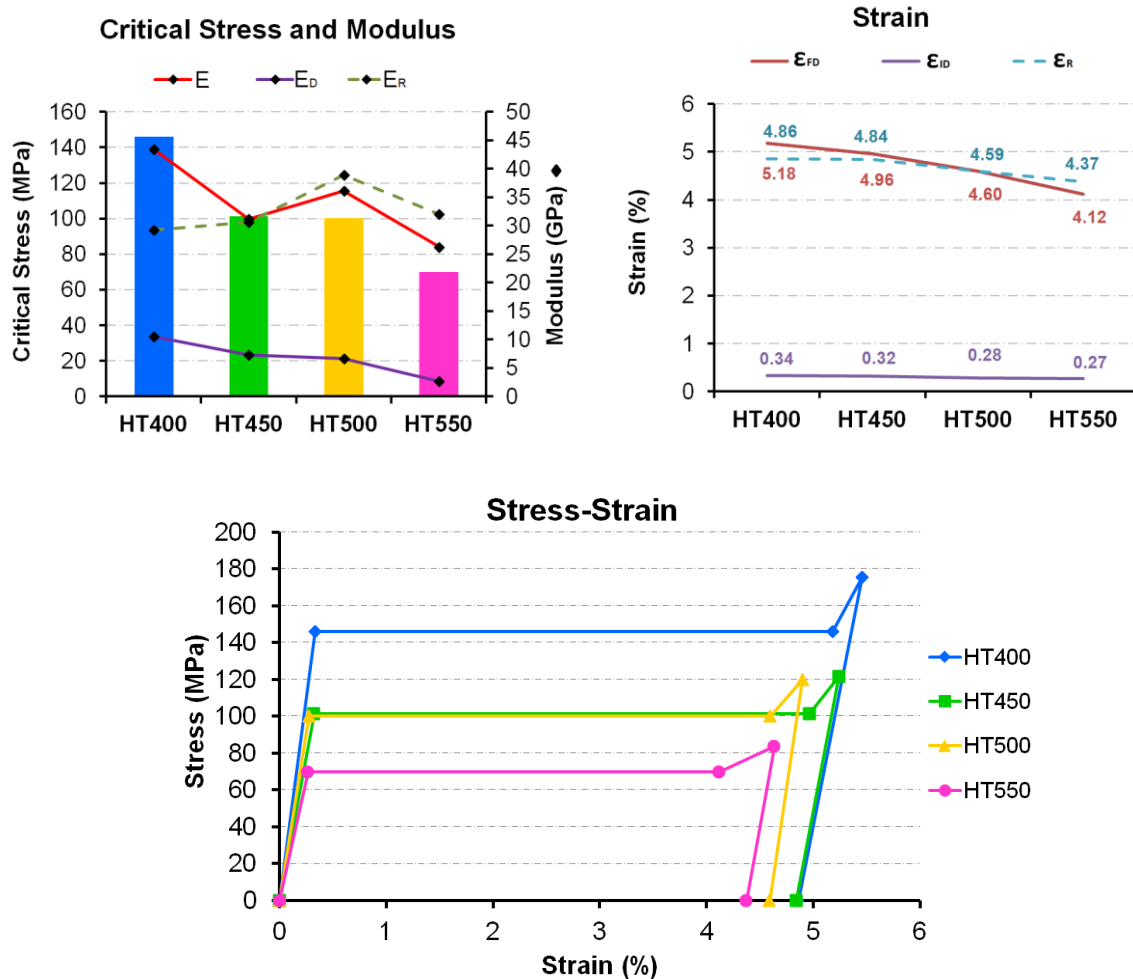
A continuació es mostra amb la figura 3.26 el resultat de la simulació del comportament isotèrmic a tracció dels diferents HT per a 3 temperatures.

a) Simulació del comportament isotèrmic a tracció a 20°C





b) Simulació del comportament isotèrmic a tracció a 50°C



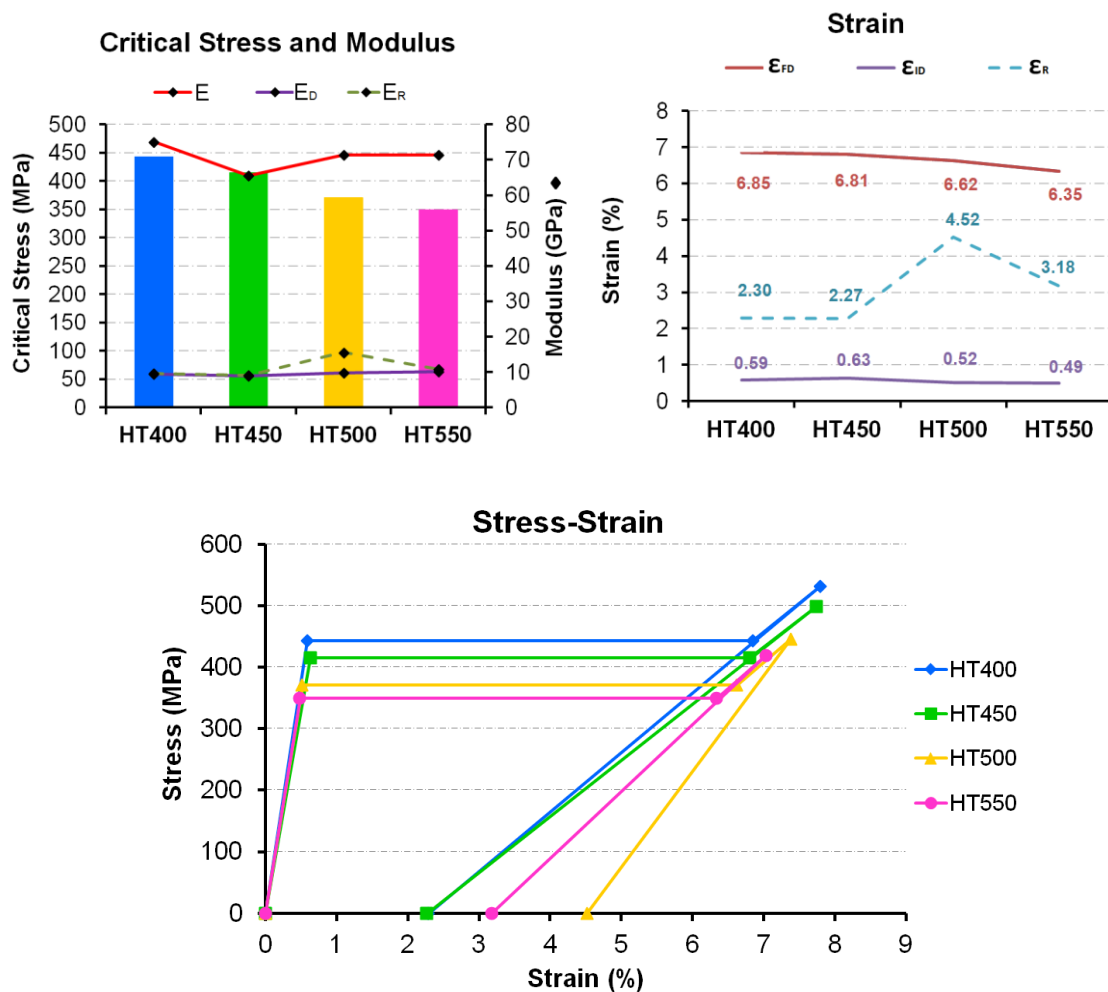
c) Simulació del comportament isotèrmic a tracció a 80°C

Figura 3.26. Resultats de la simulació del comportament isotèrmic a tracció per a tres temperatures (a) 20°C, b) 50°C i c) 80°C) i per a tots els HT. Les dues primeres figures de cada temperatura mostren els resultats numèrics dels diferents paràmetres característics del comportament i la figura inferior de cada temperatura mostra la simulació del comportament en un gràfic tensió-deformació.

A la figura 3.26 es pot veure com amb l'aproximació lineal a partir dels resultats dels assaigs realitzats (taula 3.10), es pot simular el comportament a qualsevol temperatura entre 0 i 90 °C, per a tots els HT. Aquesta simulació (figura 3.26) del comportament d'un actuador en condicions isotèrmiques permet fer una comparació ràpida del comportament entre els diferents HT per una mateixa temperatura de treball.

La simulació plantejada a partir de l'aproximació lineal de l'evolució dels paràmetres fonamentals del comportament tensió-deformació isotèrmic, suposa una notable simplificació del comportament d'un actuador en condicions isotèrmiques respecte els models constitutius existents, on són necessaris més paràmetres de caracterització a més a més de la funció d'evolució de la fracció de martensita.

3.6. Estudi del comportament a tracció i compressió en tubs

En aquesta tesi s'ha realitzat la caracterització termomecànica d'actuadors amb memòria de forma NiTiCu en forma de fil, ja que la gran part dels actuadors realitzats amb SMA són en forma de fil i la caracterització és més simple. Com a línies futures d'aquesta tesi es preveu l'ampliació de la caracterització termomecànica per a qualsevol tipus de sol·licitació i en aquest apartat es presenta el pas previ necessari per aquest futur estudi, la caracterització de la simetria/asimetria entre el comportament a tracció i el comportament a compressió. En aquest apartat també es presenta l'estudi de l'evolució de la relació entre la deformació transversal i la longitudinal en la part elàstica i en la zona de transformació.

Per a realitzar aquest apartat s'han utilitzat tubs amb tractament tèrmic a 450°C, realitzat segons el procediment descrit a l'apartat 2.2.1 del capítol 2 de Materials i mètodes. Per a l'estudi de la asimetria de comportament tensió-compressió en tubs NiTiCu en la zona elàstica i en la zona de transformació s'han utilitzat galgues extensomètriques. Les mesures de deformació axial i transversal de les galgues extensomètriques es varen utilitzar per calcular la relació deformació transversal/axial localitzada en els assaigs de tracció i compressió (ràtio de deformacions). Aquesta ràtio de deformacions és similar al coeficient de Poisson, que representa la relació entre la deformació transversal i axial. No obstant, el coeficient de Poisson s'obté en el camp purament elàstic i la ràtio de deformacions obtinguda en els assaigs realitzats inclou efectes elàstics i els no elàstics com l'acomodació de la deformació per la transformació de fase.

El coneixement de la ràtio de deformacions és crítica per a la millora de la modelització del comportament termomecànic. Aquesta informació no es troba en la literatura, ja que és difícil de mesurar i normalment s'utilitzen hipòtesis simplificatòries, que es basen en donar una valor constant per la zona de transformació i per la zona elàstica del SMA amb base NiTi. En la revisió bibliogràfica realitzada, s'ha observat que la ràtio de deformacions es fixa en 0,5 mentre es produeix la transformació de fase (Gao et al., 2011; Qiu et al., 2011; Wagner and Windl, 2008), i un valor de 0,3 s'acostuma a utilitzar en les zones sense transformació. Recentment, s'han utilitzat tècniques innovadores que permeten mesurar la ràtio de deformacions com la correlació digital d'imatges (DIC) (Bewerse et al., 2013). També s'han presentat resultats mitjançant estudis de difracció de neutrons amb simulacions micromecàniques per calcular la ràtio de deformacions sota càrrega (Qiu et al., 2011; Stebner et al., 2013). La majoria d'aquests estudis estan basats en aliatges amb propietats superelàstiques que tenen estable la fase austenita (B2) a temperatura ambient i transforma a martensita demaclada per tensió (B19') i es recupera un cop alliberada la càrrega. Per tant, es detecta una falta d'estudis de la ràtio de deformació en SMA de base NiTi i amb efecte de memòria de forma. Aquests SMA, com l'estudiat en aquesta tesi, són importants perquè recuperen la deformació imposada mitjançant un increment moderat de la temperatura i permeten utilitzar-los en forma d'actuador.

3.6.1. Asimetria en comportament a tracció i compressió en tubs

Per a la mesura de la deformació en els assaigs a tracció i compressió, així com per a la ràtio de deformacions, es varen utilitzar galgues extensomètriques amb configuració de roseta sobreposada en el mateix punt de mesura. També es varen utilitzar diferents configuracions per als assaigs, aquestes configuracions es poden consultar a l'apartat 2.2.11 del capítol de materials i mètodes. A continuació es mostra la figura 3.27 que mostra les configuracions dels assaigs (aquesta figura és una còpia de la figura 2.25, però s'ha repetit en aquest apartat per fer més fàcil la lectura).

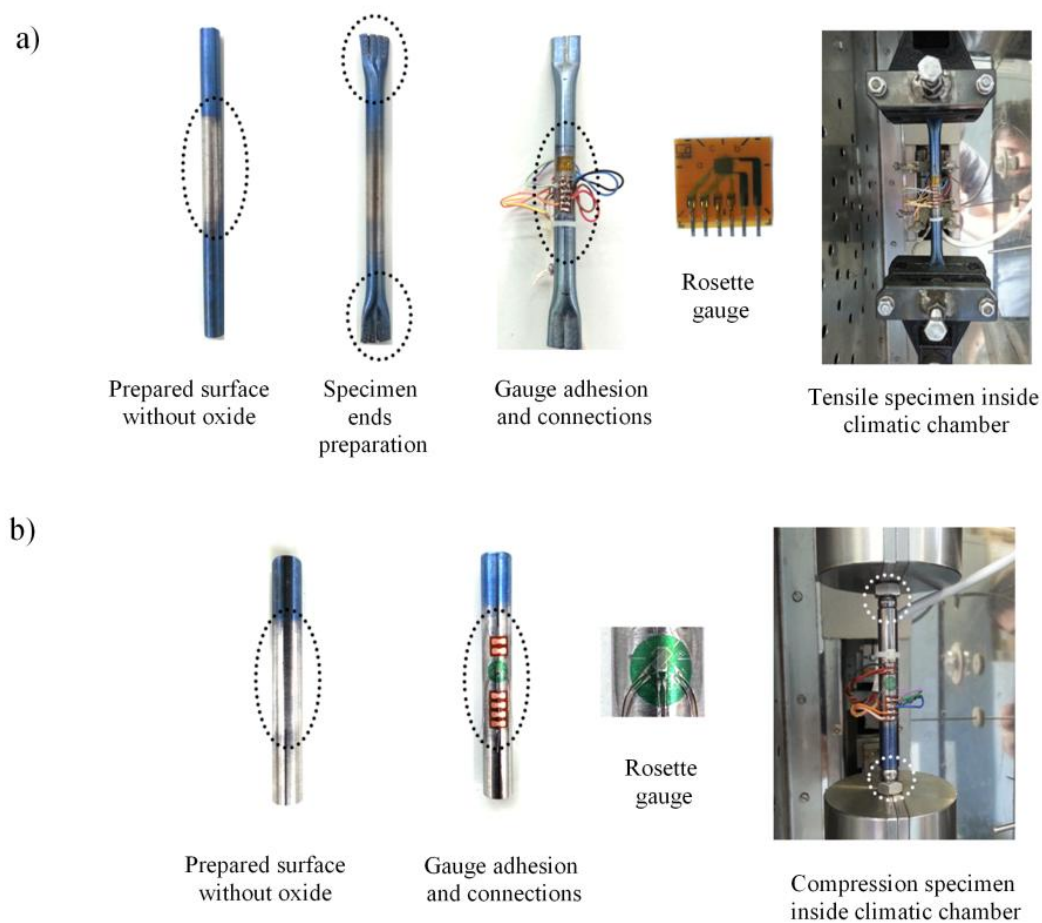


Figura 3.27. Galgues extensomètriques utilitzades en els tubs a) configuració per a l'assaig a tracció i b) configuració per a l'assaig a compressió

Els resultats dels assaigs realitzats a tracció i compressió es mostren a la figura 3.28. En aquesta figura es pot apreciar clarament la asimetria de comportament tracció-compressió. El comportament a tracció es caracteritza pel procés de demaolat, clarament visible per una gran deformació sense increment de tensió. Per contra, en l'assaig a compressió, el material ràpidament s'endureix per deformació i no s'identifica cap altiplà característic de la deformació a tracció dels SMA. Aquesta diferència de comportament mostra que els mecanismes de deformació són diferents entre tracció i compressió. Altres autors també han estudiat aquesta asimetria, Liu et al. (Liu et al., 1998) varen explicar que a tracció, l'altiplà es produeix

perquè dues làmines adjacents de martensita que contenen macles es transformen en una macla composta relacionada en ambdues macles inicials, i com a resultat, la intercara entre les dues variants de martensita es reorienta parcialment mitjançant el desplaçament de les intercares amb la tracció. El comportament a compressió es pot explicar per una alta densitat de dislocacions generades en les làmines de martensita i en les àrees dels plans d'unió.

La asimetria també es pot detectar per les diferències en el mòdul elàstic a temperatura ambient ($T < M_f$). Aquests valors estan representats en la figura 3.29. En els assaigs a tracció, el mòdul elàstic mostra un valor proper als 35 GPa mentre que en els assaigs a compressió, augmenta amb un valor proper als 40 GPa. Els valor del mòdul elàstic obtingut amb els tubs a tracció (35 GPa) és similar a l'obtingut amb els fils (25-30 GPa) amb el mateix tractament tèrmic (HT450). Les variacions en ambdós casos es poden atribuir a petits canvis en la temperatura d'assaig entre tubs i fils i a les diferències de textura en el cas de tubs i fils. La diferència de resultats en el mòdul elàstic a tracció i a compressió es deuen a la asimetria cristal·logràfica de la transformació de fase martensítica i a la textura imposada pel procés de conformat alineada amb l'eix longitudinal del tub.

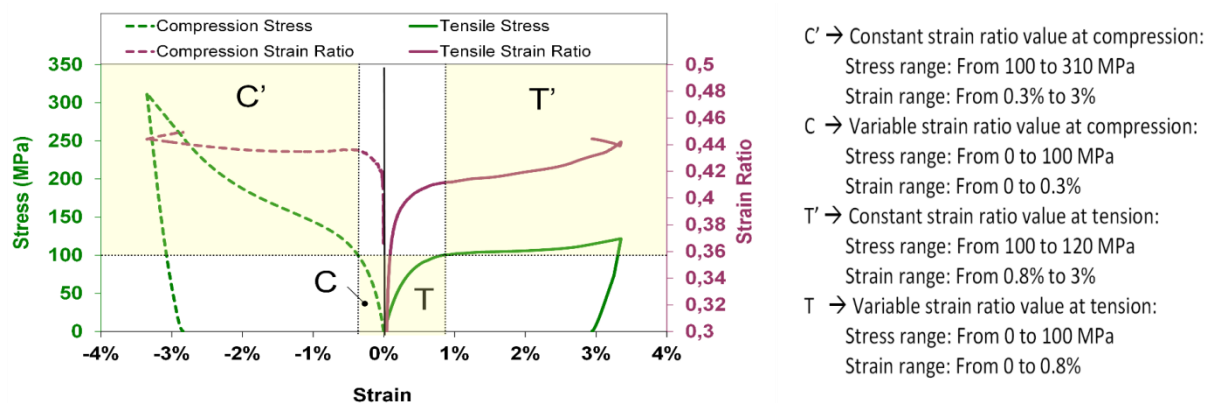


Figura 3.28. Asimetria de comportament tracció-compressió i evolució del ràtio de deformacions en assaigs a temperatura ambient en tubs ($T < M_f$).

3.6.2. Relació entre deformacions longitudinals i transversals (ràtio de deformacions)

Mitjançant les galgues extensomètriques en composició de roseta sobreposada en el mateix punt (veure figura 3.27) es va mesurar la deformació axial i transversal de forma local. El fet de mesurar ambdues deformacions en el mateix punt redueix possibles errors derivats dels efectes de deformació localitzada i propagació de la transformació induïda per tensió a tracció (Bewerse et al., 2013). La ràtio de deformacions es va calcular com la relació entre la deformació transversal i axial.

L'evolució de la ràtio de deformacions en funció de la deformació axial a temperatura ambient es mostra a la figura 3.28. En la zona elàstica, es produeix un increment de la ràtio de deformacions i un cop s'inicia la transformació (100 MPa), la ràtio passa a adoptar un valor gairebé constant. En l'assaig a tracció la

ràtio s'estabilitza en un valor de 0,41 a partir d'un valor de 0,8% de deformació axial i gradualment incrementa fins a 0,44 per a un valor de deformació axial del 3,3%. En l'assaig a compressió, la ràtio és més estable i adquireix un valor de 0,44 des del 0,3% fins al 3,3% de deformació axial. Altres autors han trobat valors similars, per exemple, Bewerse et al. (Bewerse et al., 2013) va obtenir un valor de 0,4-0,45 per tracció i 0,51 per compressió), Qiu et al. (Qiu et al., 2011) va obtenir valors entre 0,387 i 0,45, Heinen et al. (Heinen et al., 2009) un valor de 0,47 i Wagner et al. (Wagner and Windl, 2008) un valor de 0,36. Tot i la similitud de valors amb alguns estudis, aquests no són totalment comparables perquè estan fets amb aliatges NiTi enlloc de NiTiCu i mostren un comportament superelàstic amb fase austenítica a temperatura ambient.

Per avaluar la influència en la ràtio de deformacions en funció de la fase inicial de la transformació, es varen realitzar assaigs a diferents temperatures, des de temperatures inferiors a M_f a temperatures superiors a A_f per tenir com a fase inicial la fase martensita, austenita o una barreja de les dues. Els resultats d'aquests tests es mostren a la figura 3.29. El nivell de tensió escollit va ser de 40 MPa, un nivell de tensió intermèdia i que permet obtenir valors de la ràtio de deformacions per la martensita multivariant i per l'austenita ja que és inferior a la tensió crítica (inici del procés de demaclarat) per temperatura ambient (uns 80 MPa).

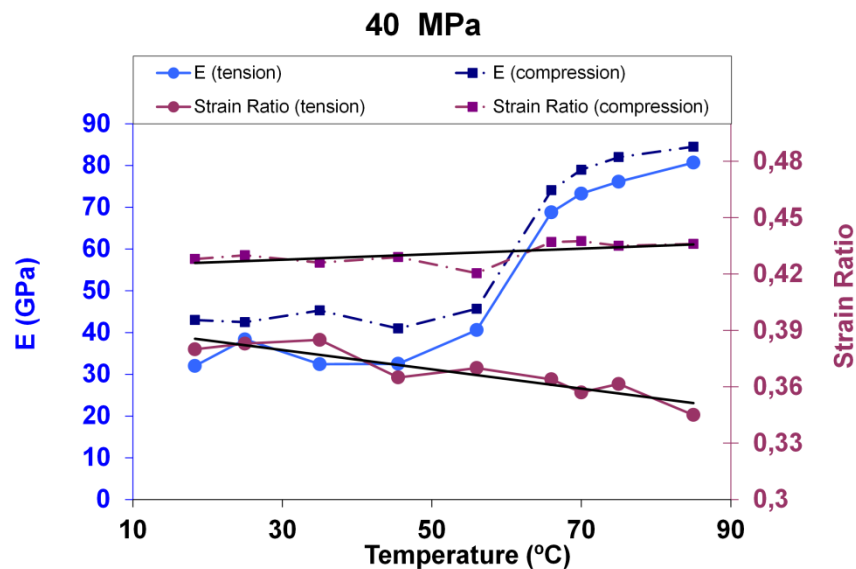


Figura 3.29. Evolució amb la temperatura de la ràtio de deformacions i del mòdul elàstic a una tensió de 40 MPa per assaigs de tracció i compressió en tubs.

El mòdul elàstic dels assaigs a compressió és més alt que l'obtingut dels assaigs a tracció per totes les temperatures; aquest resultat és coherent amb l'anàlisi de la asimetria fet en la secció anterior. Tot i veure en la figura 3.28 que la ràtio de deformacions depèn del nivell de tensió, és interessant remarcar que si s'estudia un nivell de tensió en concret com l'estudiat en la figura 3.29, la variació de la ràtio de deformacions amb la temperatura gairebé no varia i es pot fer una simplificació amb un valor constant o

bé amb una tendència lineal per a modelitzacions de comportament. En la figura 3.29 es pot observar que per un nivell de tensió de 40 MPa, la ràtio de deformacions es pot simplificar amb un valor de 0,43 per als assaigs a compressió i una modelització lineal entre 0,35 i 0,38 per als assaigs a tracció.

Els resultats demostren que l'estudi mitjançant galgues extensomètriques es pot utilitzar com a mètode alternatiu per analitzar la ràtio de deformacions transversal/axial en el rang elàstic i també en les zones de transformació.

Com a conclusió dels resultats de la ràtio de deformació, s'ha constatat que no es pot modelitzar el comportament amb un valor constant per a diferents nivells de tensió i s'ha d'avaluar a diferents nivells de tensió i deformació. Tot i la variació observada, un cop s'inicia la transformació induïda per tensió, només s'aprecien petits canvis en la variació de la ràtio de deformacions, i si és necessari es pot aplicar una simplificació amb un valor constant de 0,41-0,44 per tracció i 0,44 per compressió.

També s'ha observat que la ràtio de deformacions no canvia amb la temperatura per tensions inferiors a la tensió crítica de demacat i les fases martensita multivariant i austenita tenen valors similars de ràtio de deformacions.

3.7. Conclusions

Els resultats presentats en aquest capítol han permès millorar el coneixement sobre el comportament termomecànic i la transformació martensítica de l'aliatge NiTiCu.

En el primer punt del capítol s'ha observat la dependència de les temperatures de transformació amb la temperatura del tractament tèrmic. Aquesta dependència s'ha observat mitjançant la tècnica de mesura de resistivitat i per calorimetria diferencial de rastreig (DSC). Les temperatures de transformació mostren un increment amb l'increment de la temperatura de tractament tèrmic fins a la temperatura de HT de 575°C i un decrement de les temperatures de transformació amb l'increment de les temperatures de transformació per temperatures de HT entre 600 i 650 °C. Respecte a la dependència de les temperatures de transformació amb la velocitat d'escalfament i refredament (entre 0,5° i 10°C/min), s'ha observat que la variació en les temperatures d'inici de transformació directa i inversa (M_s i A_s) és mínima (inferior a 1°C) i per contra, hi ha majors variacions per les temperatures de final de transformació (M_f i A_f) (entre 4 i 5°C).

El DSC també ha permès analitzar la transformació martensítica a partir de les dades del flux de calor. Els resultats mostren una tendència a augmentar el flux de calor a mesura augmenta la temperatura del HT fins a 575°C i a partir de 575 fins a 650 una caiguda del flux de calor. La diferència de valors entre el flux de calor en la transformació directa i inversa (refredament i escalfament respectivament), també és una dada que permet avaluar la transformació, ja que és l'energia dissipada en un cicle. Els resultats de

l'energia dissipada mostren una tendència similar a la del flux de calor, però evidencien de manera més clara la diferència de comportament en HT650 respecte a la resta de HT. De forma similar, els resultats de la histèresi de transformació ($A_{pic} - M_{pic}$), confirmen la diferència de comportament de HT650 amb un valor molt superior a la resta de HT.

En el segon punt del capítol de comportament mecànic en estat martensític, s'han analitzat les diferències en el comportament mecànic entre els diferents HT. En el rang de treball de la majoria d'aplicacions no s'han observat grans diferències entre els HT, però s'ha observat una pèrdua de propietats mecàniques a partir d'una temperatura de tractament tèrmic de 550°C en els assaigs a temperatura ambient en tot el rang de deformació de la martensita demaçada fins a trencament, que confirmen la pèrdua de propietats mecàniques a partir de HT550.

El tercer apartat presenta l'estudi mitjançant els assaigs dinamomecànics (DMA). Aquest apartat ha permès estudiar de nou l'evolució de la transformació martensítica i els resultats mostren correlació amb els resultats de DSC, observant així la mateixa tendència en funció de la temperatura de HT en els resultats de la fricció interna (IF o $\tan \delta$) i el Modulus Defect ($(E_0^{B2} - E_0^{B19'})/E_0^{B2}$). Al mateix temps, l'estudi de la IF, ha permès conèixer les propietats de l'aliatge NiTiCu com a element dissipatiu d'energia, mostrant molt bones propietats amb valors de IF superiors a 0,18.

La caracterització de la microestructura ha permès correlacionar els resultats obtinguts en els apartats anteriors amb els canvis microestructurals. La microscòpia òptica, va permetre establir el procés de preparació metal·logràfica i fer intuir les diferències entre els tractaments tèrmics mitjançant diferents atacs químics. La microscòpia electrònica de rastreig (SEM) va permetre identificar les partícules que no formen part de la matriu i mitjançant la microanàlisi amb espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (EDS) es varen identificar els possibles precipitats presents. L'observació de les fractures de les provetes assajades a tracció va permetre quantificar la mida i distribució de les partícules presents en cada HT i es confirma que el SEM pot ser una eina important per correlacionar les diferències de comportament mecànic pels diferents HT, segons la mida i distribució de les partícules.

Posteriorment, els resultats de difracció per raigs X de sincrotró varen confirmar les hipòtesis realitzades respecte els canvis microestructurals produïts per les diferents temperatures de tractament tèrmic. La hipòtesi de la diferència de comportament per l'efecte dels precipitats es confirma per la detecció del precipitat Ti_2Ni i per l'increment de presència del precipitat Ti_2Ni amb l'augment de la temperatura del HT. Al mateix temps, l'anàlisi quantitativa de les fases presents, també va permetre estudiar les diferències entre els HT en relació a la presència de les fases B2, B19' i Ti_2Ni . El càlcul de l'índex de textura va permetre identificar la temperatura de recristal·lització i també es va confirmar una mida de cristallet molt petita de la fase B19' (inferior als 10nm) i així demostrar les dificultats identificades anteriorment per l'anàlisi de la microestructura amb el microscòpic òptic i per SEM.

Com a conclusió global de la relació de la microestructura amb el comportament termomecànic, es conclou que els HT de baixa temperatura (HT400 i HT450), on el HT no ha eliminat els efectes del conformat en fred mostren un millor comportament mecànic, amb temperatures de transformació més baixes i menor capacitat de transformació. En els HT de temperatures intermèdies (entre HT500 i HT575), on s'inicia la restauració i la recristal·lització de la microestructura, s'eliminen els efectes del conformat en fred i millora la capacitat de transformació. Per contra, s'inicia la pèrdua de propietats mecàniques. En els HT d'alta temperatura (HT600 i HT650), es produeixen canvis severos en la microestructura per l'efecte dels precipitats i la recristal·lització que disminueixen les propietats mecàniques i la capacitat de transformació.

El comportament tensió-deformació en tot el rang de temperatures de treball, estudiat en el cinquè punt del capítol, ha permès caracteritzar el comportament tensió-deformació en funció del HT i per tot el rang de temperatures. L'anàlisi dels diferents paràmetres que regeixen el comportament, com són la tensió crítica de demacat, el mòdul elàstic, el nivell de deformació d'inici i final del procés de demacat, el mòdul proporcional de la martensita demacada i el mòdul proporcional de la descàrrega, han permès obtenir una parametrització del comportament mitjançant una aproximació lineal dels paràmetres esmentats en certs rangs de temperatura. Amb les equacions obtingudes s'ha realitzat una simulació del comportament tensió-deformació per als diferents HT i per qualsevol temperatura entre 0 i 90 °C.

En l'últim apartat s'ha caracteritzat el comportament de tubs amb assaigs a tracció i compressió mitjançant l'anàlisi de la deformació amb galgues extensomètriques que han permès identificar la ràtio de deformacions transversals/axials per a posteriors estudis de diferents sol·licitacions. Els resultats han permès identificar la asimetria de comportament tracció-compressió i valorar que la ràtio de deformacions no es pot modelitzar amb un valor constant per a diferents nivells de tensió i s'ha d'avaluar a diferents nivells de tensió i deformació. Tot i la variació observada, un cop s'inicia la transformació induïda per tensió, només s'aprecien petits canvis en la variació de la ràtio de deformacions. També s'ha observat que la ràtio de deformacions no canvia amb la temperatura per tensions inferiors a la tensió crítica de demacat i les fases martensita multivariant i austenita tenen valors similars de ràtio de deformacions.

4. E

STUDI DE LA DEGRADACIÓ I L'ESTABILITAT AMB EL CICLATGE TERMOMECÀNIC (FATIGA FUNCIONAL)

En aquest capítol s'estudia la capacitat de mantenir les característiques termomecàniques exposades en el capítol anterior per diferents cicles termomecànics. En l'ús principal dels SMA i més concretament de l'aliatge NiTiCu estudiat en aquesta tesi, com a actuator, és essencial conèixer l'evolució del comportament termomecànic amb el ciclatge termomecànic. Per aquest motiu en aquest capítol s'inclou en primer punt un estudi inicial del comportament a baixos nivells de tensió, i posteriorment es presenta l'estudi del ciclatge termomecànic amb dos tipus diferents d'assaigs per reproduir les diferents configuracions possibles de treball dels actuadors. En la part final del capítol es presenta la influència del ciclatge termomecànic respecte el canvi de duresa del material i s'estudien els canvis microestructurals del ciclatge mitjançant la difracció de raigs X de sincrotró.

En aquest capítol d'estudi del comportament respecte al ciclatge termomecànic s'han descartat els HT que tenen pitjor comportament termomecànic (HT575, HT600 i HT650) i la màxima temperatura de tractament tèrmic analitzada és 550°C.

4.1. Caracterització de l'aliatge NiTiCu a baixos nivells de tensió

En el capítol d'introducció s'ha explicat que una de les configuracions habituals de treball dels actuadors SMA amb efecte de memòria de forma és, a tensió constant amb ciclatge tèrmic. La mínima tensió de treball d'aquests actuadors és la necessària per aconseguir una diferència de deformació notable entre l'estat austenític i el martensític, per aquest motiu, la tensió de treball acostuma a ser superior al 25% de la tensió crítica mínima per a iniciar el procés de demaclarat en condicions isotèrmiques. Per sota d'aquesta tensió, el comportament varia en funció del tractament tèrmic i de l'estat tensional anterior al tractament tèrmic. Tot i no tenir un interès des del punt de vista d'actuació el comportament a baixos nivells de tensió, és interessant perquè permet determinar la influència del tractament tèrmic.

Per aquest motiu, a continuació es presenta l'estudi del comportament a tensió constant amb ciclatge tèrmic per a baixos nivells de tensió. Els nivells de tensió escollits varen ser: 0; 3,75; 6,25; 7,5; 10 i 13,75

MPa. Com que no es va detectar cap variació en el ciclatge tèrmic durant 10 cicles per aquests nivells de tensió i per fer els gràfics més clars, la figura 4.1 on es representen els resultats dels assaigs només inclou el primer cicle tèrmic.

A la figura 4.1 es pot apreciar els canvis en deformació i resistència elèctrica per diferents HT i per diferents nivells de tensió en un cicle tèrmic. Els nivells de tensió mostrats a la figura 4.1 són els més representatius on es poden apreciar les diferències de comportament. Tal i com es pot veure en la figura, només estan representats el HT450 i el HT550, s'han representat aquest dos HT perquè el comportament de HT400 és similar al de HT450 i el de HT500 és similar al de HT550.

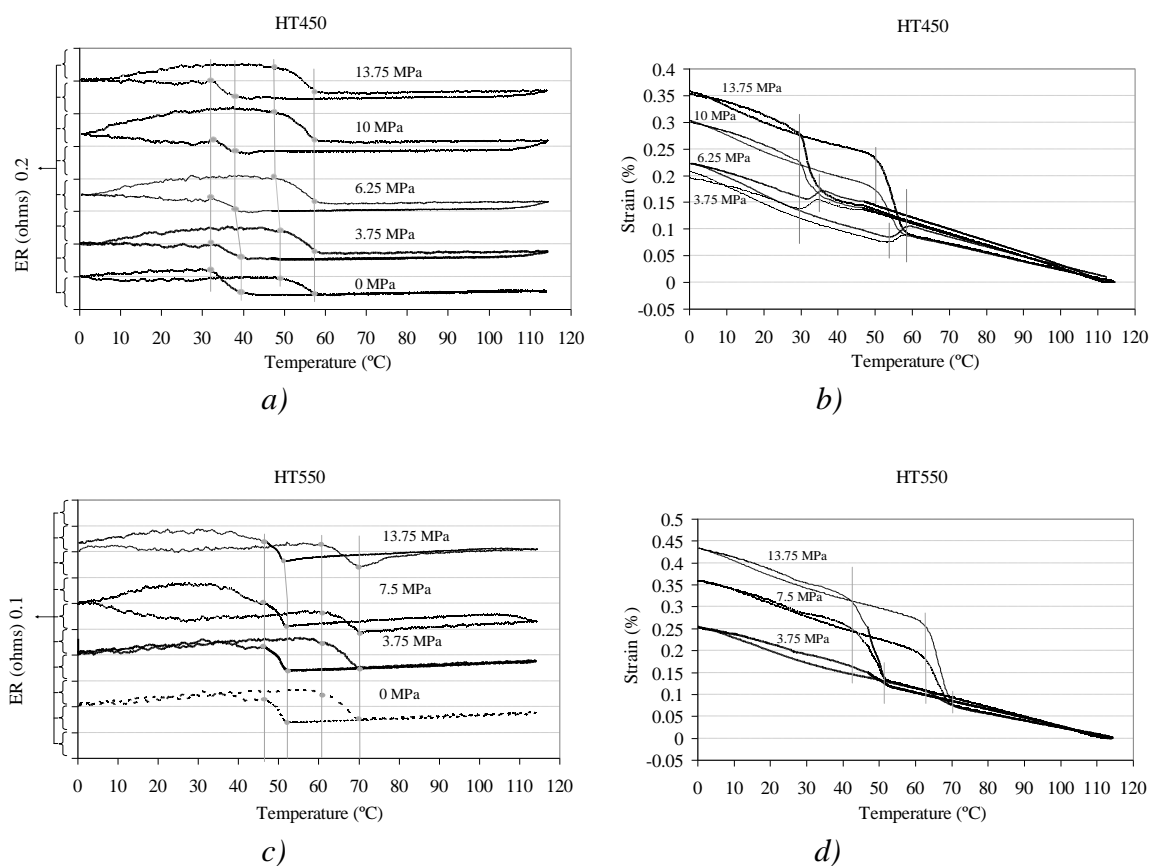


Figura 4.1. Evolució de la resistència elèctrica (a i c) i de la deformació (b i d) en funció de la temperatura per a diferents HT i diferents nivells de tensió

4.1.1. Variació de la deformació

Tot i les diferències entre els HT mostrades a la figura 4.1, tots mostren un canvi en el pendent de deformació de la transformació directa i inversa per un determinat nivell de tensió, on es passa d'augmentar la deformació amb la transformació inversa (de martensita a austenita) a recuperar la deformació (comportament normal per als SMA). Per baixos nivells de tensió, hi ha una frontera de tensió a partir de la que s'inicia una orientació parcial. Aquesta orientació parcial a baixos nivells de tensió, molt

per sota de la tensió crítica, demostra que el valor de tensió crítica trobat en assajos isotèrmics no és vàlid per assajos amb canvi de temperatura. Quan es produeix la transformació martensítica directa o inversa per mitjà d'un canvi de temperatura, tal i com s'ha explicat en l'apartat d'assajos dinamomecànics, es produeixen canvis en la microestructura que augmenten la mobilitat de les intercares de la martensita, aquest fenomen és el que permet que es produeixi una orientació per valors molt baixos de tensió. L'orientació es pot apreciar pel canvi de pendent de deformació en el rang de temperatures de la transformació.

El canvi en el pendent de la transformació es pot apreciar en els gràfics b i d. Quan no hi ha orientació, la transformació de martensita multivariant a austenita es realitza sense recuperació de la deformació i a partir del nivell de tensió en què s'inicia l'orientació, la transformació de martensita multivariant a austenita comporta una recuperació de la deformació.

El nivell de tensió que canvia el comportament és diferent en cada HT, amb una tendència de nivells de tensió inferiors per temperatures més altes de HT. A la figura 4.1d es mostra que en el cas de HT550, el nivell de tensió mínim aplicat (3,75MPa) ja comporta una transformació on gairebé no s'aprecia si es recupera deformació o no. Aquest límit tan baix de deformació és indicador de la mínima oposició a l'orientació en aquest HT. Per contra, el HT450 mostra una resistència a l'orientació molt superior. En el gràfic de la figura 4.1b es pot apreciar que pel nivell de tensió de 6,25 MPa no hi ha orientació, i el primer nivell de tensió on es produeix és per 10 MPa. Les diferències de comportament dels diferents HT estan lligades a la microestructura, en el cas de HT400 i HT450, el tractament tèrmic no ha eliminat part dels efectes del conformat en fred i per tant l'estat tensional intern fa que el nivell de tensió per iniciar l'orientació sigui major. En canvi, en HT500 i HT550, el tractament tèrmic ja ha eliminat les dislocacions produïdes en el conformat en fred i es produeix l'orientació per nivells molt inferiors de tensió.

Aquest comportament és interessant perquè permet analitzar l'efecte del tractament tèrmic mitjançant un assaig ràpid i pràctic. A més a més, el límit a partir del que s'inicia l'orientació és un indicador del comportament a nivells més alts de tensió, tal i com es veurà més endavant, els HT amb major resistència a l'orientació tenen un millor comportament a fatiga funcional, més estabilitat, menys deformació plàstica i major deformació recuperada.

4.1.2. Variació de la resistivitat

Els gràfics a i c de la figura 4.1 mostren que el senyal de resistència elèctrica no canvia en funció de si es produeix orientació o no i per tant, el fenomen de canvi de no orientació a orientació no canvia la resistivitat del material, o bé el canvi de resistivitat queda amagat en el gran canvi de resistivitat de la transformació de fase. Per contra, en els nivells de tensió on no és fàcil apreciar les temperatures de

transformació per l'evolució de la deformació (per exemple en el nivell de tensió de 3.75MPa) l'evolució de la resistència elèctrica permet identificar clarament les temperatures de transformació.

Com a anàlisi final dels assaigs a baixos nivells de tensió, és important destacar que no hi ha canvis en les temperatures de transformació entre els diferents nivells de tensió. Aquesta invariabilitat de les temperatures confirma que el fet de produir-se una transformació orientada o bé una transformació no orientada no canvia les temperatures de transformació per baixos nivells de tensió. Aquests resultats estan en línia amb els resultats trobats per altres investigadors (De la Flor et al., 2009) en els gràfics de comportament tensió-temperatura dels models macroscòpics. Per contra, tal i com es veurà més endavant, canvis superiors de nivells de tensió, comporten un augment de les temperatures de transformació.

4.2. Degradació i estabilitat amb el ciclatge termomecànic (fatiga funcional)

Una de les grans dificultats per a la implementació real dels SMA en actuadors, és la seva inestabilitat de comportament enfront al ciclatge termomecànic i la manca de dades que hi ha respecte a la variació de comportament segons les condicions de treball de les diferents configuracions existents de treball com a actuator. Per aquest motiu, en aquest apartat s'ha realitzat l'estudi del comportament de l'aliatge NiTiCu enfront al ciclatge termomecànic (TMC).

En l'ús dels SMA com a actuadors, s'espera que treballin de forma repetitiva l'operació desitjada sense cap deteriorament en la resposta en deformació. D'aquesta manera, l'estabilitat dels SMA respecte al TMC és un paràmetre important en el disseny dels actuadors i l'estudi de l'estabilitat i degradació (també anomenat com a fatiga funcional en el camp dels SMA) és fonamental per l'aplicació d'aquests materials com a actuadors.

El ciclatge tèrmic sota una càrrega constant està demostrat que produeix canvis al llarg del ciclatge, aquest canvis es poden parametritzar per l'evolució de les temperatures de transformació, la deformació recuperada, la màxima deformació i la deformació plàstica (Mammano and Dragoni, 2012; Saikrishna, 2006). Les raons perquè es produeixin aquests canvis s'atribueixen a canvis microestructurals com són l'acumulació de defectes i l'estabilització de les fases austenita i martensita en el material (Humbeeck, 2001; Wayman and Duering, 1990).

Els canvis soferts en el ciclatge termomecànic són més acusats en els primers cicles i es tendeix a una estabilització amb l'augment del nombre de cicles. Alguns autors (Jones and Dye, 2013; Liu et al., 1999b; Martins et al., 2009) han suggerit que en l'estat inicial, no tota la fase martensita està orientada favorablement i per tant no tota la martensita està subjecta al procés de demaclarat. En aquests estudis, s'ha demostrat que mitjançant el TMC, es produeix un augment de la fracció de volum de la fase martensita que està favorablement orientada i d'aquesta forma es compensa la pèrdua de deformació recuperada provocada per l'acumulació de defectes i l'estabilització de la fase martensita.

Lagoudas et al. (Lagoudas and Bo, 1999) varen estudiar la fatiga funcional de l'aliatge ternari NiTiCu amb fils, amb particular referència a l'efecte de la fatiga mecànica en funció del nivell de tensió, el tractament tèrmic i el grau de transformació del material en l'escalfament. També altres autors (de Araújo et al., 1997; Lopez Cuellar, 2003) han presentat resultats per l'estudi de fils NiTiCu amb l'estudi de fatiga mecànica amb l'obtenció de corbes similars a les de Woehler, on es relaciona el nivell de tensió aplicat amb el nombre de cicles de vida. Tots aquests estudis no són extrapolables als resultats presentats en aquesta tesi perquè treballen amb valors de tensió superiors i només estudien la fatiga mecànica fins que s'aconsegueix la fractura del material.

Per millorar l'estabilitat de comportament enfront al TMC, algunes investigacions (Bhaumik and Saikrishna, 2008; Saikrishna, 2006) han proposat que un ciclatge termomecànic previ a un nivell de tensió superior a la tensió de treball com a actuador, millora el procés d'estabilització amb un nivell de deformació estabilitzat amb un menor nombre de cicles. No obstant això, l'efecte de l'alt nivell de tensió del ciclatge previ i els defectes que prova encara estan en fase d'avaluació per part d'altres investigadors (Padula et al., 2013). Recentment, un estudi amb una combinació d'experiments macroscòpics i mesures de difracció per neutrons han estudiat l'efecte de la deformació prèvia. Els resultats han mostrat que la deformació prèvia, ja sigui en estat de fase austenítica o martensítica té molt poca influència global i no estabilitza el procés evolutiu de la deformació residual en el material (Benafan et al., 2014). A causa dels motius exposats anteriorment, en aquesta tesi no s'han realitzat ciclatges previs a nivells de tensió/deformació superiors als de treball.

Per a l'estudi de l'estabilitat i la degradació amb el ciclatge termomecànic (TMC) es varen realitzar dues configuracions diferents d'assaigs. Aquests dos tipus de ciclatges termomecànics permeten reproduir el comportament de l'aliatge NiTiCu en la majoria de configuracions com a actuador i al mateix temps avaluar la fatiga funcional mitjançant l'evolució de diferents paràmetres. L'assaig a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) i el ciclatge isotèrmic a diferents nivells de deformació final (IT). Els paràmetres escollits per veure la seva evolució varen ser: deformació recuperada (RS), màxima deformació (MS), deformació plàstica (PS), pendent de l'altiplà (PISl) i la màxima tensió (MxSt). Aquests paràmetres estan representats a la figura 4.2, on es pot veure un esquema amb els paràmetres estudiats en cada ciclatge termomecànic.

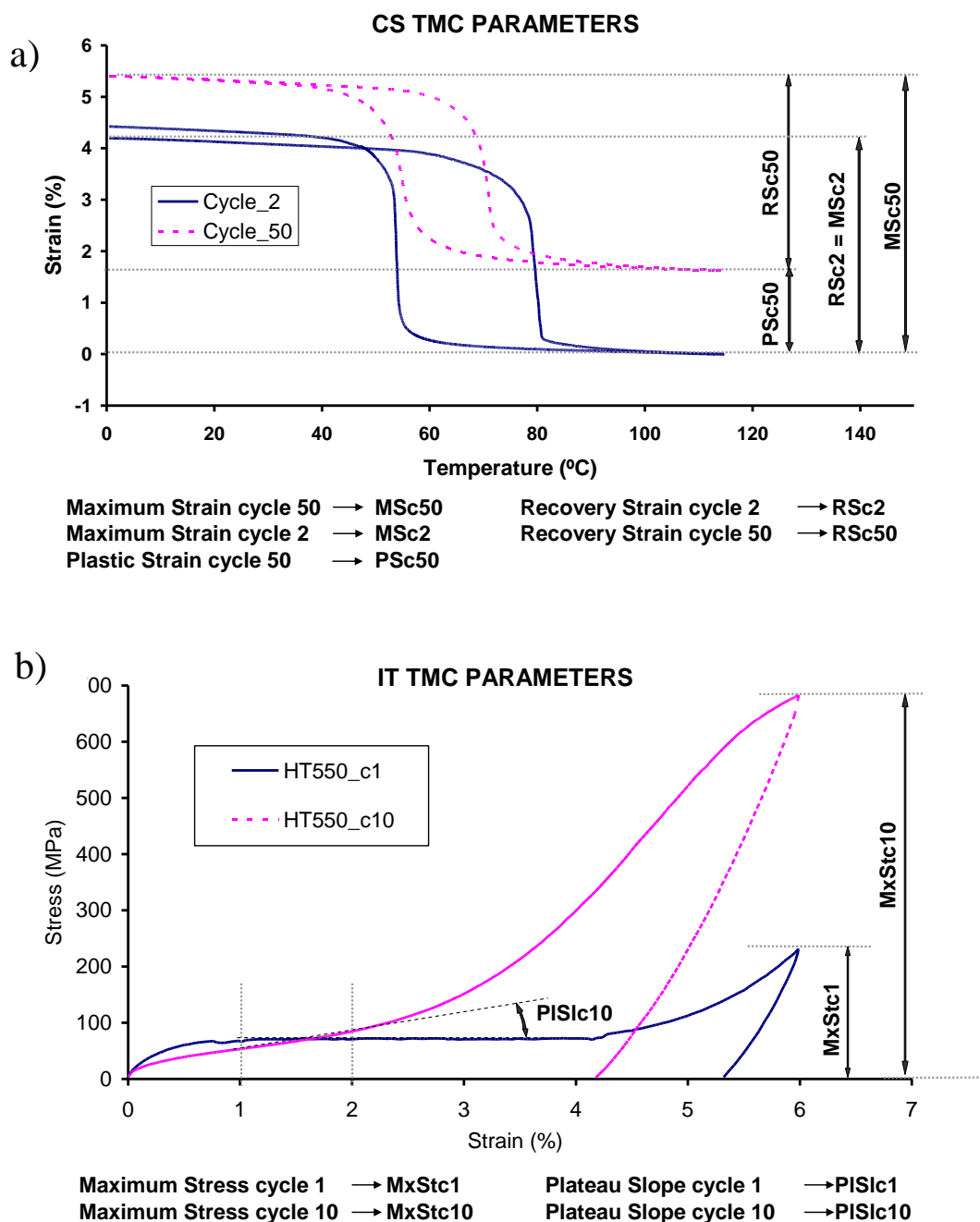


Figura 4.2. Esquema dels paràmetres utilitzats en l'avaluació de la fatiga funcional en les dues configuracions d'assajos a) assaig a tensió constant amb ciclatge tèrmic CS TMC i b) assaigs isotèrmics a diferents nivells de deformació final amb recuperació posterior amb escalfament sense càrrega IT TMC

Per tal d'estudiar el comportament d'un actuador que treballa amb una configuració de càrrega constant a diferents temperatures, es va realitzar un assaig a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS). L'altra configuració utilitzada per actuadors és l'actuació isotèrmica a un determinat nivell de deformació. Per aquest motiu també es va realitzar un ciclatge termomecànic amb assaigs isotèrmics a diferents nivells de deformació final amb recuperació posterior amb escalfament sense càrrega (IT). La taula 4.1 mostra el detall de les configuracions utilitzades en els dos tipus de ciclatge termomecànic per avaluar la fatiga

funcional. Els assaigs de tensió constant es varen realitzar segons les característiques explicades en l'apartat 2.2.8 del capítol de materials i mètodes i els assaigs isotèrmics es varen realitzar segons els procediments explicats a l'apartat 2.2.9 del capítol de materials i mètodes.

Nomenclatura	Nivell de Tensió (MPa)	Nivell de deformació (%)	Temperatura	Paràmetres avaluats	Cicles
CS-14 CS-29 CS-54 CS-91	14 29 54 91	---	0-110°C	Deformació recuperada (RS), Màxima deformació (MS), Deformació plàstica (PS)	50
IT-3 IT-6	---	3 6	Temperatura ambient (<Mf) (recuperació posterior a cada cicle sense càrrega a 120°C)	Pendent de l'altiplà (PISl), Màxima tensió (MxSt),	15

Taula 4.1. Taula-resum dels paràmetres utilitzats en les configuracions dels dos tipus de ciclatge termomecànic (CS i IT) per avaluar la fatiga funcional

4.2.1. Ciclatge tèrmic a tensió constant (CS)

4.2.1.1. Estabilitat de les deformacions amb el ciclatge

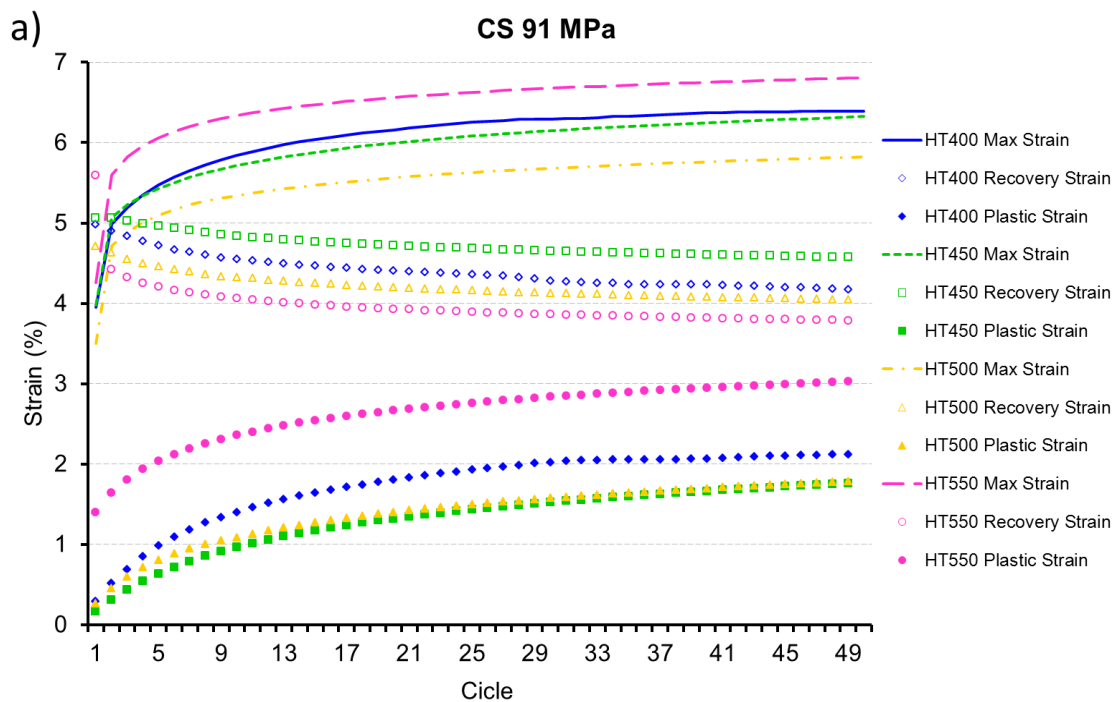
El màxim nivell de tensió seleccionat per als assaigs de tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) va ser de 91 MPa, aquest nivell de tensió es va escollir per utilitzar un nivell de tensió per a una aplicació on la vida útil fos infinita. Per aquest motiu es va utilitzar un nivell de tensió inferior al determinat com a crític en l'estudi realitzat per Araujo et al. (de Araújo et al., 1997), on es va obtenir per una tensió de 102 MPa i una vida de 10^5 cicles, una confiança del 50% amb l'aliatge NiTiCu amb la mateixa composició química que l'estudiat en aquesta tesi (Ti.45Ni–5Cu (%at)). Un altre estudi (Mammano and Dragoni, 2012) també va trobar un límit de fatiga de $5 \cdot 10^5$ cicles de 127 MPa amb un límit de deformació del 3% i de 109 MPa per un límit de deformació del 4%.

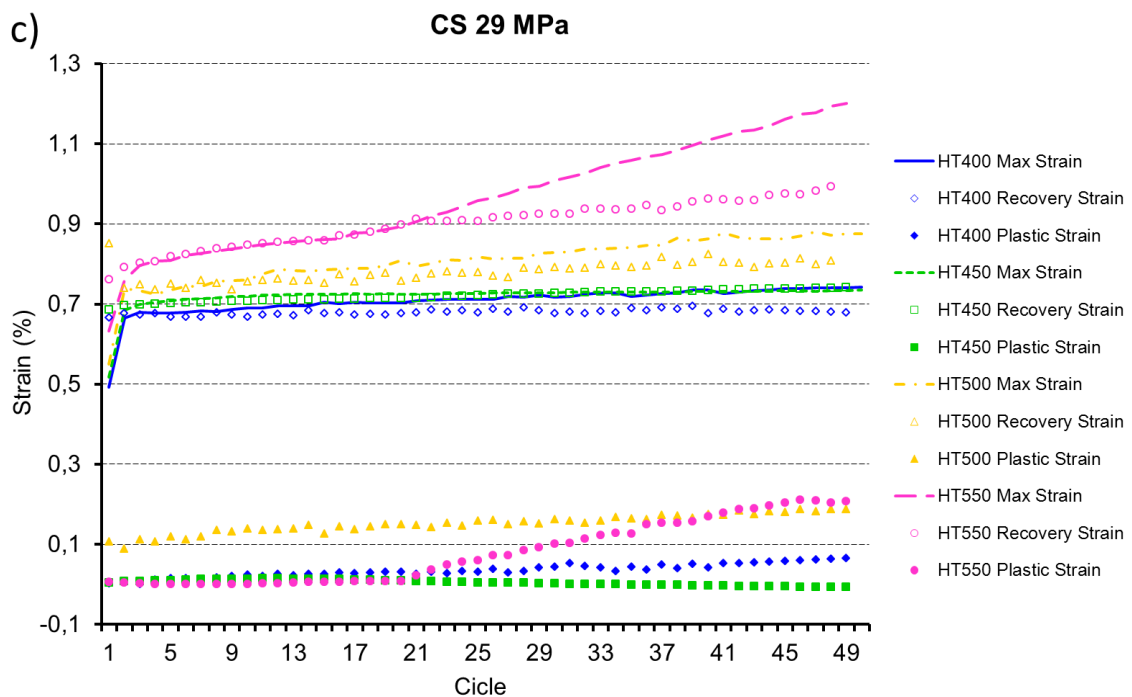
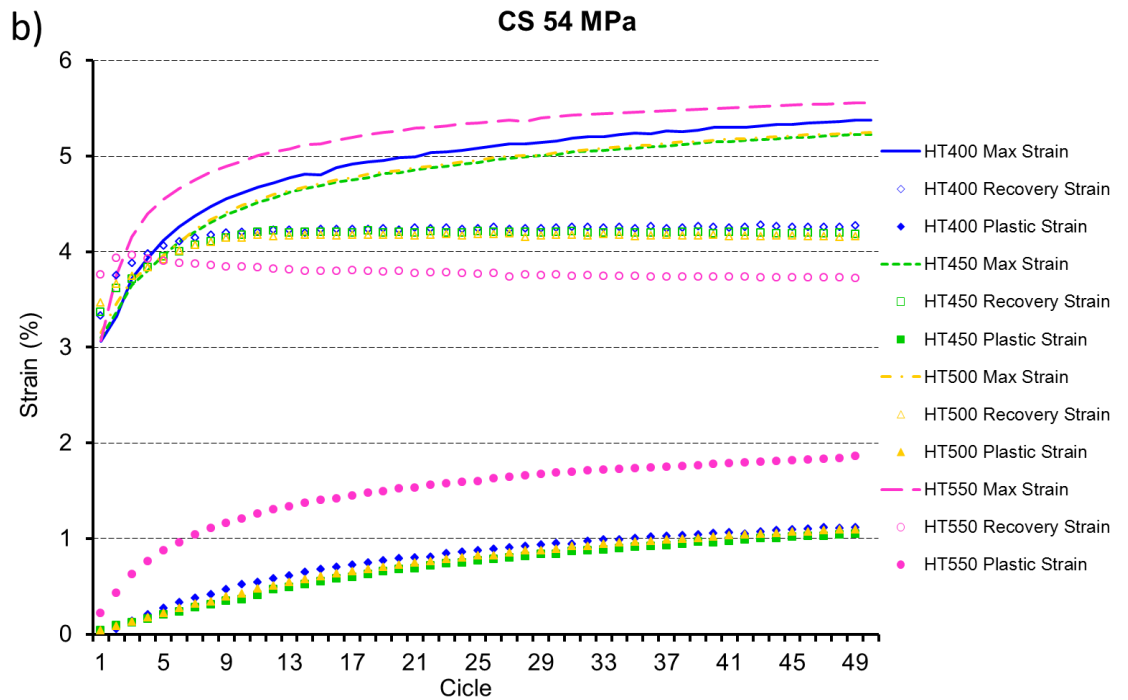
A la figura 4.3 es mostra l'evolució dels paràmetres característics per a l'estudi de la fatiga funcional en els assaig a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) amb diferents nivells de tensió: a) 91 MPa, b) 54 MPa, c) 29 MPa i d) 14 MPa. Hi ha una tendència clara en tots els HT, alts nivells de tensió produeixen major degradació i menor estabilitat. A 91 MPa (figura 4.3a), HT450 mostra un millor comportament que els altres HT, amb una major deformació recuperada. HT400 mostra només una lleugera diferència de comportament respecte HT450, perquè la deformació màxima és gairebé la mateixa, però la deformació plàstica és major en HT400 que en HT450. HT500 també mostra un bon comportament, amb una deformació màxima menor a la resta de HT, un valor de deformació plàstica similar a HT450, però una menor deformació recuperada. Les diferències més grans es poden apreciar en HT550, on s'evidencia el pitjor comportament amb la deformació plàstica més gran i la pitjor estabilitat.

Per a un nivell de tensió de 54 MPa (figura 4.3b), es pot apreciar una tendència similar a l'explicada anteriorment per 91 MPa. HT450 mostra el millor comportament i HT550 el pitjor. Hi ha una diferència mínima de comportament entre HT400 i HT500, amb un lleuger millor comportament per part de HT400 en la deformació recuperada i per tant a la inversa del comportament de 91 MPa.

Per nivells de tensió inferiors, hi ha una major homogeneïtzació de comportament entre els diferents HT, a 29 MPa (figura 4.3c) tot i tenir un comportament més similar tres dels quatre HT, HT550 mostra un pitjor comportament, amb una inestabilitat a partir del cicle 20 visible amb un augment de la deformació màxima i la deformació plàstica. Aquesta inestabilitat pot estar relacionada amb el comportament a baixos nivells de tensió on en HT550 es produïa l'orientació per tensions inferiors en comparació amb la resta de HT. A 14 MPa (figura 4.3d), tots el HT mostren un comportament totalment estable i no es detecta degradació amb el ciclatge termomecànic. Per tant, no es detecta deformació plàstica i tota la deformació recuperada és igual a la deformació màxima. Tot i la major uniformitat entre els HT, HT550 mostra la major deformació, que indica una resistència inferior a l'orientació.

Els resultats de la figura 4.3 confirmen les diferències en el comportament de memòria de forma entre els diferents HT estudiats en el capítol 3 i confirmen a l'aliatge NiTiCu amb composició Ti50Ni45Cu5 (at%) com un excel·lent candidat pel seu ús com a actuador sota condicions de ciclatge tèrmic amb un nivell de tensió constant, aconseguint deformacions recuperades superiors al 4% a partir de tensions de 54MPa i un comportament gairebé estable després de 50 cicles amb una tensió de fins a 91MPa.





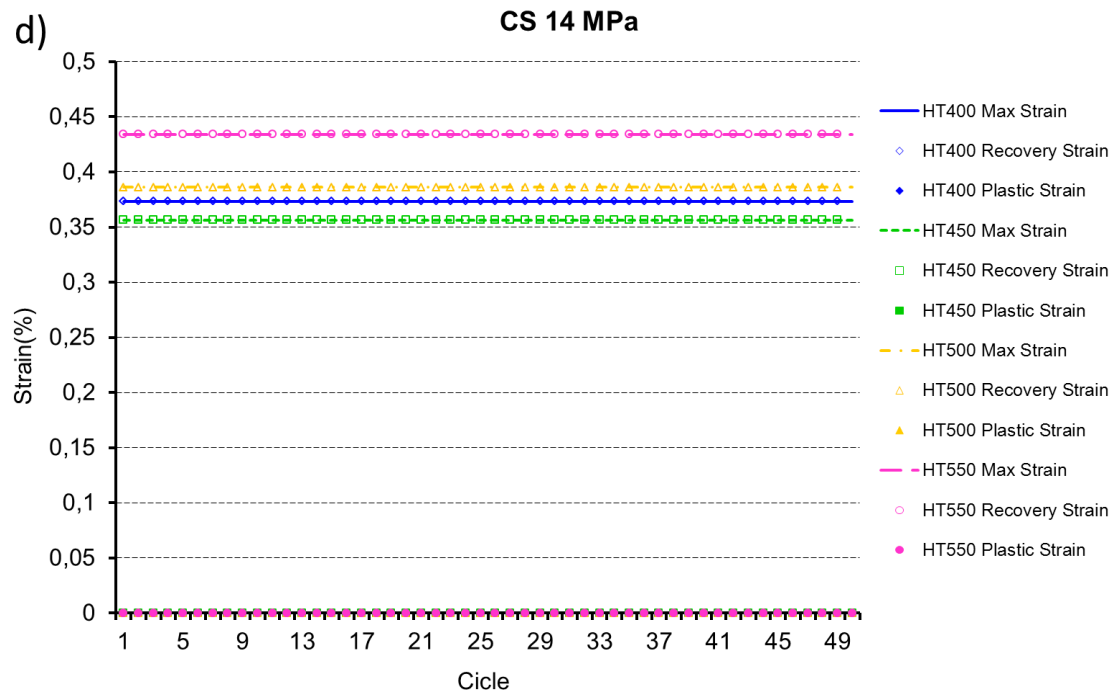


Figura 4.3. Evolució dels paràmetres característics per a l'estudi de la fatiga funcional en els assaigs a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) amb diferents nivells de tensió: a) 91 MPa, b) 54 MPa, c) 29 MPa i d) 14 MPa

Per confirmar l'estabilitat de comportament aconseguida als 50 cicles, es varen fer assaigs de 100 cicles per confirmar l'estabilització. L'estabilització es va aconseguir en tots els HT i per a tots els nivells de tensió, excepte per al cas de HT550 en el màxim nivell de tensió. A continuació es mostra en la figura 4.4, l'evolució en el ciclatge per 100 cicles del HT550 (el que presenta una pitjor estabilització) a la major tensió estudiada (91MPa). En la deformació es pot apreciar que l'increment de la deformació plàstica i la deformació màxima és molt gran els primers cicles i es va reduint amb el ciclatge, amb increments molt petits de deformació a partir del cicle 25 i sobretot a partir del cicle 50, on l'increment de deformació tot i continuar és mínim, amb un canvi en la deformació màxima entre el cicle 50 (6,81%) i el cicle 100 (6,97%) de només el 0,16%.

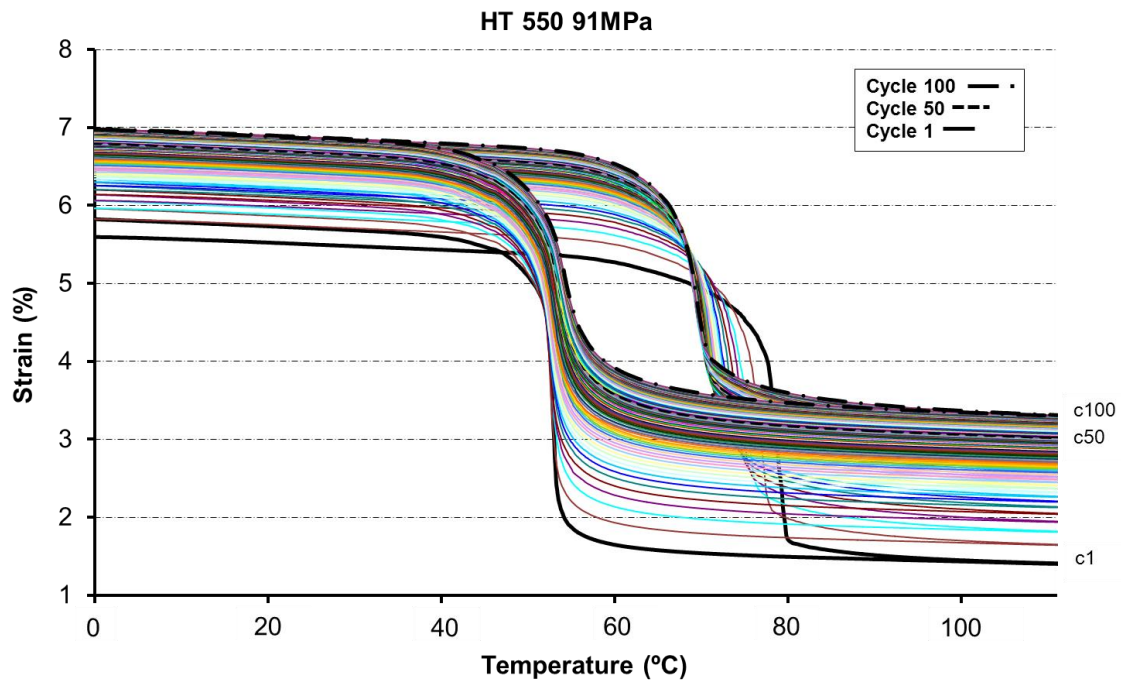


Figura 4.4. Gràfic de l'evolució de la deformació en funció del ciclatge tèrmic per a 100 cicles tèrmics a un nivell de tensió de 91MPa i per al HT550

En els assaigs a tensió constant es va avaluar la transformació martensítica mitjançant la mesura del canvi de la deformació, però també es va mesurar el canvi de resistivitat amb la mesura de la resistència elèctrica entre els extrems de la proveta. A la figura 4.5 es pot veure l'evolució de la deformació i la resistència elèctrica amb la temperatura per als 50 cicles del ciclatge tèrmic. El canvi de resistència elèctrica permet identificar variacions en el tipus de transformació i les temperatures de transformació, però el senyal obtingut no és tan clar. En el senyal de resistència elèctrica s'evidencia que mentre en la transformació inversa (de martensita a austenita) es produeix un canvi sobtat en el pendent del senyal, en la transformació directa d'austenita a martensita es produeix una evolució de la variació de la resistència elèctrica més lenta, fent evident una asimetria de comportament en l'escalfament i el refredament. Com que el senyal obtingut no és tan clar, finalment es va optar per adquirir les temperatures pel mètode de la tangent a partir del senyal de deformació.

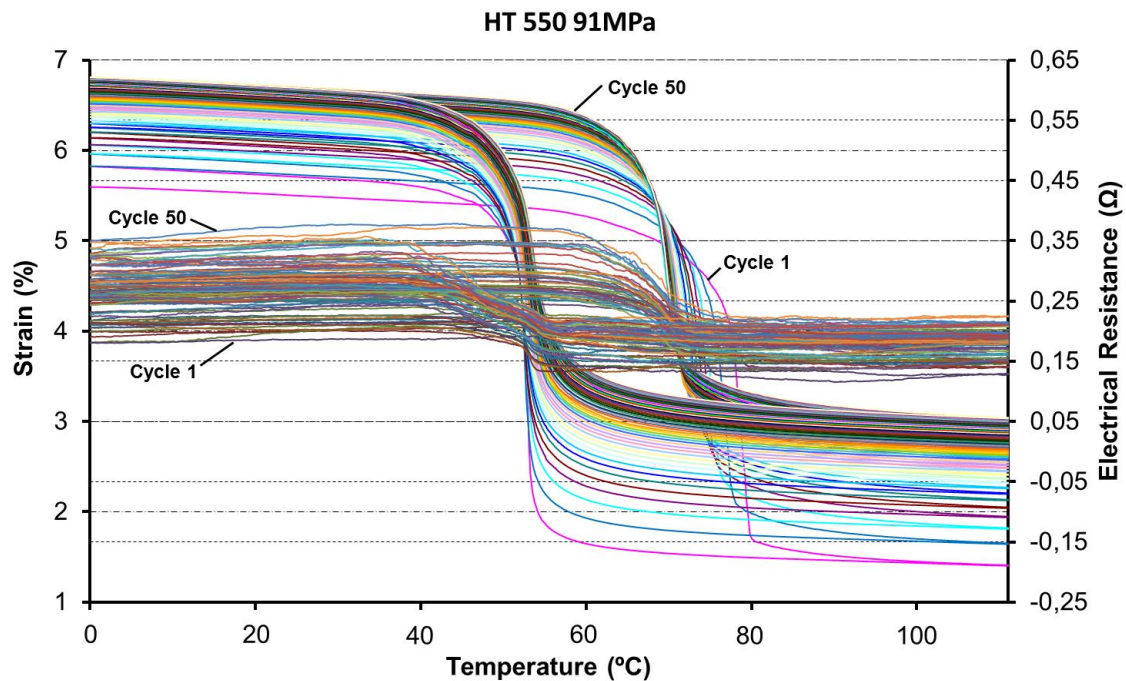


Figura 4.5. Evolució de la deformació i la resistència elèctrica amb la temperatura per als 50 cicles del ciclatge tèrmic de HT550 a un nivell de tensió de 91 MPa

4.2.1.2. Estabilitat de les temperatures de transformació amb el ciclatge termomecànic

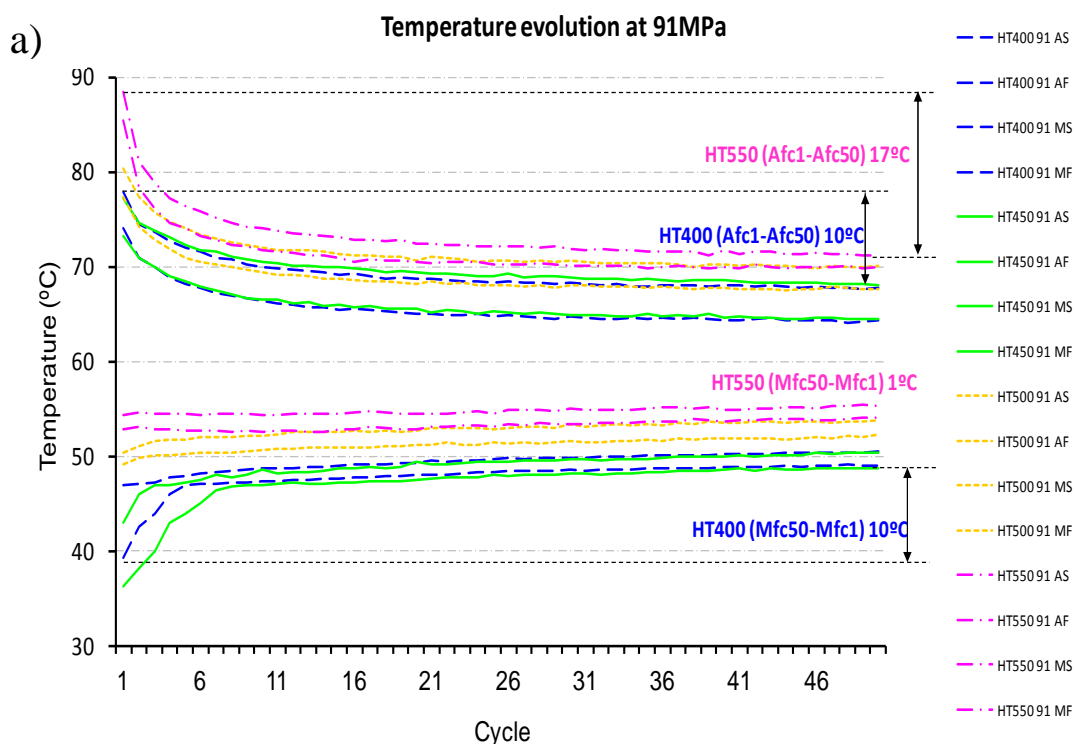
Per a l'ús dels SMA com a actuadors, a banda de l'estabilitat de comportament en referència a les deformacions obtingudes, també és fonamental conèixer l'evolució de les temperatures de transformació (TT) amb el ciclatge termomecànic (TMC). En funció de l'ús de l'actuador pot inclús ser més important l'estabilitat de funcionament respecte a les temperatures que no pas respecte a les deformacions, per exemple en actuadors amb actuació tot o res que s'han d'activar a una determinada temperatura de treball.

Els resultat de l'evolució de les temperatures de transformació respecte al ciclatge termomecànic per als diferents HT i per a diferents nivells de tensió, es poden observar en la figura 4.6. L'evolució de les temperatures de transformació amb el ciclatge termomecànic mostra diferents comportaments en funció del HT, però en tots els HT s'obté l'estabilització de les temperatures de transformació després dels 30 primers cicles.

Per alts nivells de tensió (91MPa), tal i com indiquen els resultats de la figura 4.6a les TT canvien dràsticament en els 10 primers cicles (1-10). En els primers cicles, les temperatures austenítiques són molt més altes que les temperatures estabilitzades, concretament en HT550 s'observa el pitjor comportament amb una diferència de 17°C entre el primer cicle i la temperatura estabilitzada, mentre que els altres HT només tenen variacions properes als 10°C. Les temperatures martensítics només canvien per als HT de baixa temperatura (HT400-HT450) amb una diferència de 10°C entre el primer cicle i les temperatures estabilitzades.

Per un nivell de tensió de 54 MPa (veure figura 4.6b), només HT550 mostra un canvi significatiu respecte a les temperatures austenítiques, amb una diferència de 10°C entre el primer cicle i la temperatura estabilitzada. Per contra, els HT amb menor temperatura de HT (HT400-HT450-HT500) estan més afectats per les temperatures martensítiques, amb canvis de temperatura entre 7 i 10°C entre els primers cicles i les temperatures estabilitzades. Per nivells de tensió inferiors, (fins a 30 MPa) tal i com es mostra en la figura 4.6c les TT són pràcticament estables amb el ciclatge termomecànic.

Les variacions de les TT amb el ciclatge termomecànic es poden explicar per dos factors segons Rong et al. (Rong, 2001). El primer raonament fa referència a l'estat tensional intern provocat pel rearranjament d'algunes dislocacions i la distorsió de la xarxa provocada pel ciclatge termomecànic que incrementa les TT martensítiques. El segon factor fa referència a què l'estat tensional provocat per la deformació plàstica que fa disminuir les TT austenítiques. Aquests dos factors actuen en contraposició i com a resultat, la histèresi es veu reduïda amb el ciclatge termomecànic. L'increment de temperatures només apareix en un nombre reduït de cicles perquè el canvi en el rearranjament de les dislocacions només es produeix en els primers cicles. Per contra, si es realitza el tractament tèrmic a temperatures més altes (proper o per sobre la temperatura de recristal·lització) es produeix una disminució de l'estat tensional intern i es produeixen deformacions plàstiques més grans. Aquest fenomen es pot apreciar en HT550, on es produeixen les majors deformacions plàstiques i al mateix temps es pot observar una gran reducció de les temperatures austenítiques amb els primers cicles del ciclatge termomecànic.



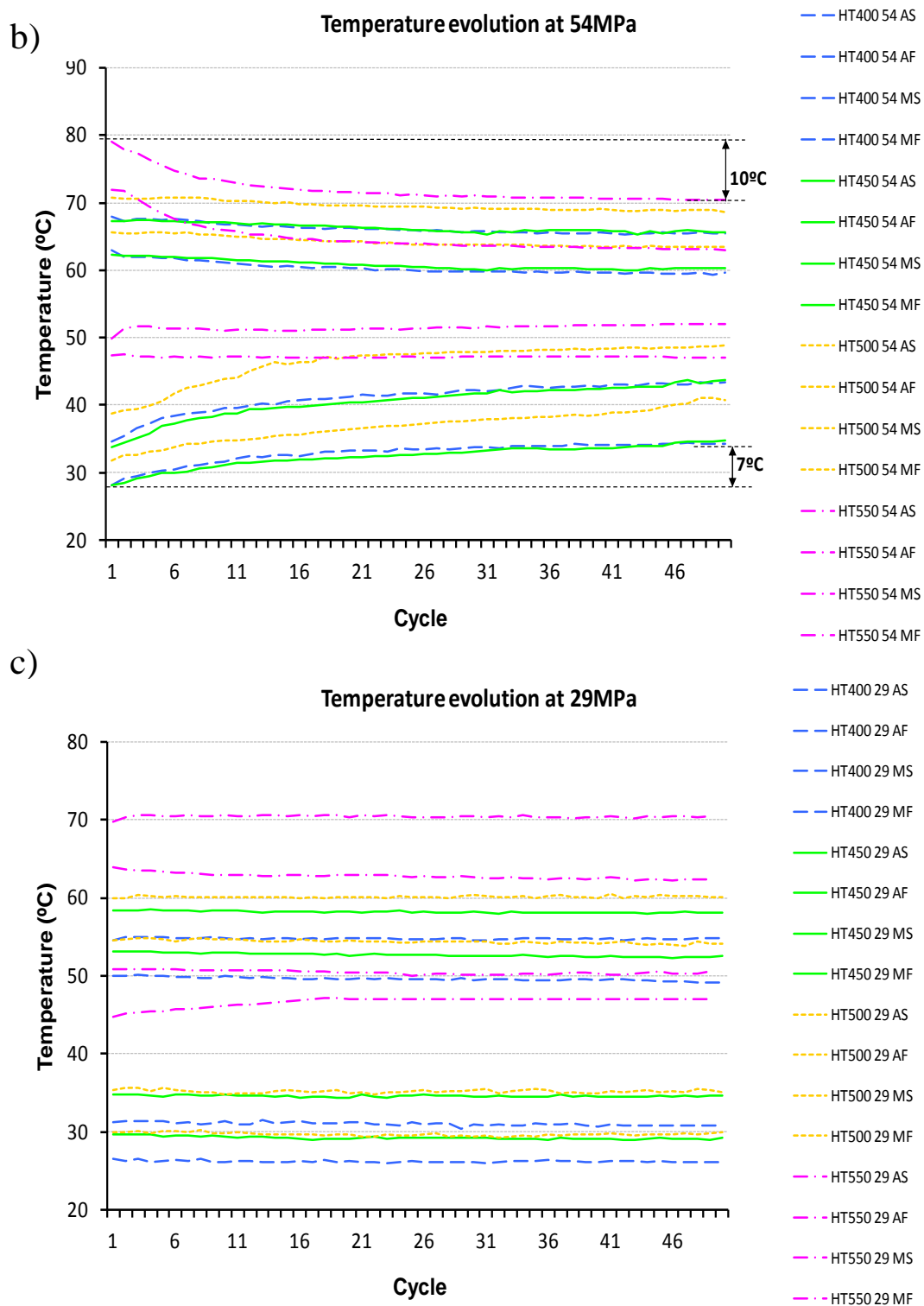


Figura 4.6. Evolució de les temperatures de transformació respecte al ciclatge termomecànic per als diferents HT i per a diferents nivells de tensió: a) 91 MPa, b) 54 MPa, i c) 29 MPa

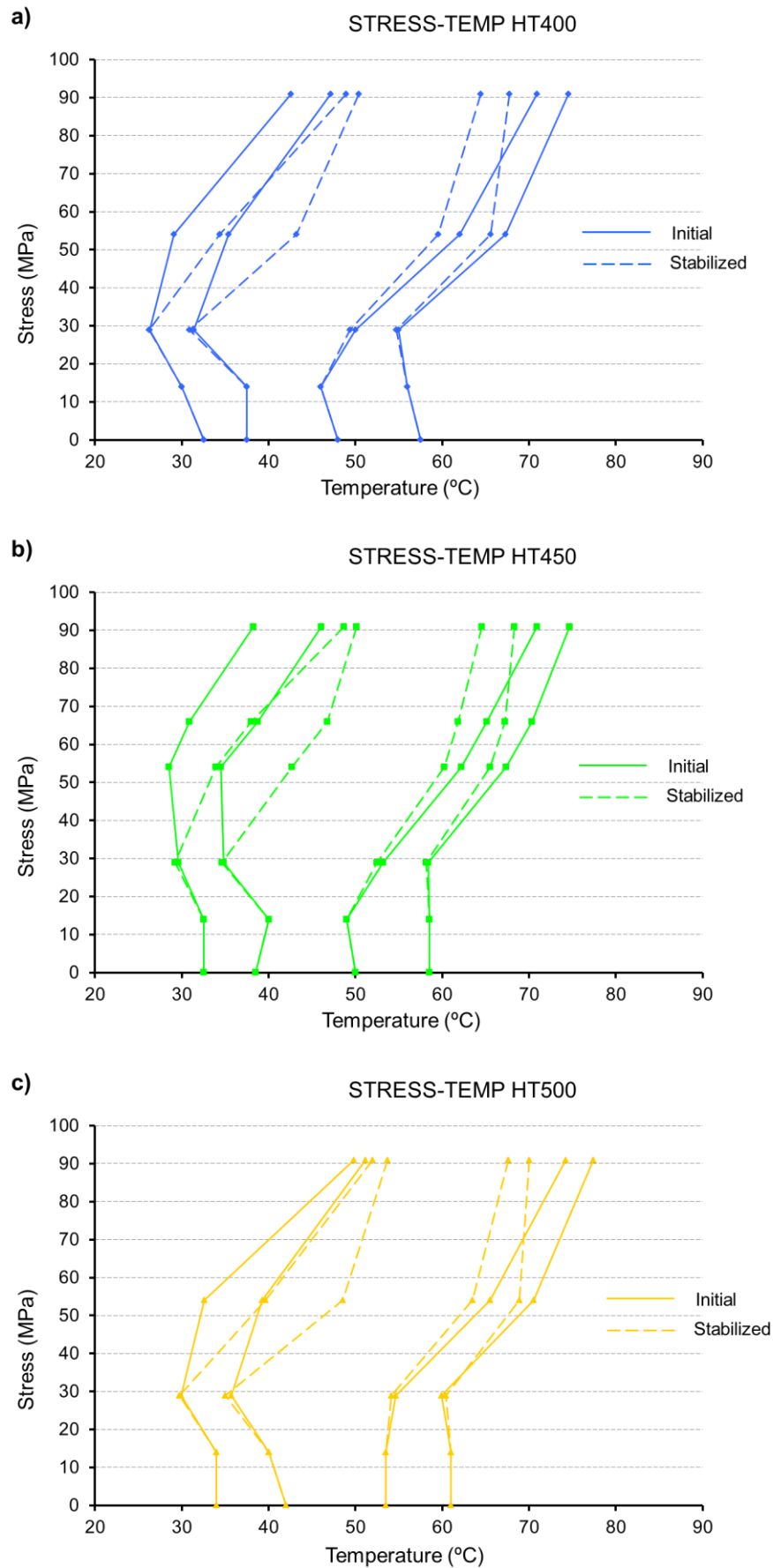
4.2.1.3. Gràfics tensió-temperatura

Els gràfics tensió-temperatura són essencials per al disseny de les aplicacions com a actuador dels aliatges amb memòria de forma. Aquests gràfics ajuden a caracteritzar l'actuador en el seu rang de treball al mateix temps que permet als dissenyadors escollir els paràmetres crítics de treball, com per exemple, si el requisit de disseny són les temperatures d'actuació, permeten conèixer la tensió a la que haurà de treballar l'actuador per aconseguir aquestes temperatures.

En la modelització del comportament dels aliatges amb memòria de forma, hi ha una tendència a simplificar el comportament tensió temperatura mitjançant un pendent constant derivat de l'equació de Clausius-Clapeyron per modelitzar el comportament tensió temperatura. Aquesta simplificació només és vàlida per tensions superiors a la tensió crítica obtinguda en condicions isotèrmiques a temperatures inferiors a M_f . Això fa que no sigui vàlid per la majoria d'aplicacions on s'ha d'assegurar una vida infinita. Per aquestes aplicacions a menors nivells de tensió on es pot garantir la vida infinita ($<100\text{MPa}$), la simplificació del comportament tensió temperatura no s'ha d'utilitzar perquè hi ha regions, sobretot en el rang mig-baix de tensions ($15\text{-}40\text{MPa}$) on hi ha una reducció de les temperatures de transformació en comparació amb les TT obtingudes sense càrrega (normalment obtingudes per DSC o pel canvi de resistivitat).

Tal i com s'ha vist en el punt anterior, un altre factor que afecta els gràfics tensió-temperatura, és l'estabilitat de les temperatures de transformació amb el ciclatge termomecànic i per tant, el gràfic tensió-temperatura canvia al llarg del ciclatge fins a obtenir l'estabilització. Per realitzar els gràfics tensió-temperatura de l'aliatge NiTiCu estudiat, s'han utilitzat les temperatures de transformació obtingudes en els diferents nivells de tensió per al cicle inicial i per als cicles on s'estabilitzen les temperatures de transformació.

A la figura 4.7 es poden veure els gràfics tensió temperatura dels diferents tractaments tèrmics on es representa amb línia contínua el comportament del cicle inicial i en línia discontinua el comportament una vegada ja s'han estabilitzat les temperatures de transformació.



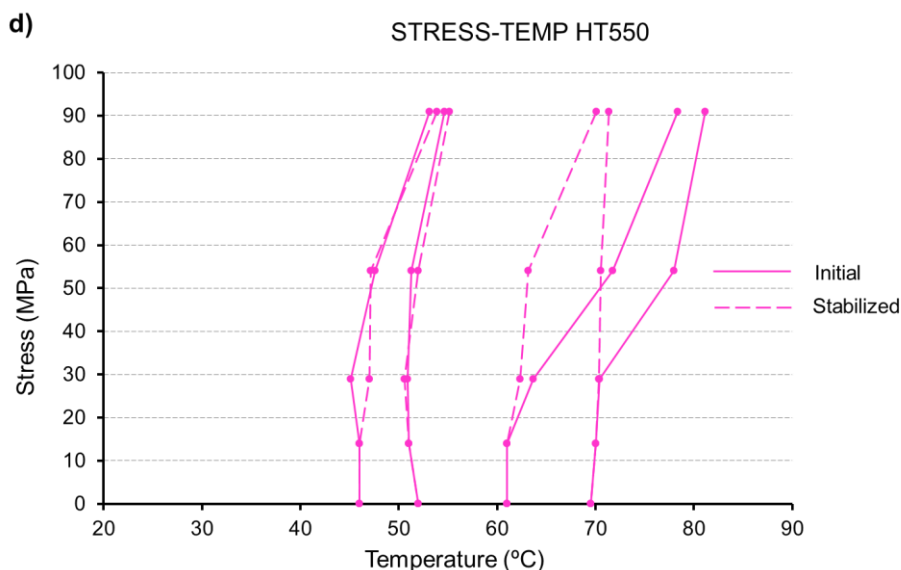


Figura 4.7. Gràfics tensió-temperatura obtinguts amb les dades dels assaigs a tensió constant per a diferents HT: a) HT400, b) HT450, c) HT500 i d) HT550

Tots els tractaments tèrmics canvien les TT en funció del nivell de tensió, però en HT550 s'observa la major linealitat entre tensió i temperatura respecte a les temperatures de transformació martensítiques. Tot i haver-hi una gran variació en les temperatures austenítiques amb el ciclatge termomecànic, un cop s'han estabilitzat les temperatures de transformació, també es pot fer una linealització de comportament tensió-temperatura. La resta de HT mostren grans canvis en les temperatures de transformació respecte al nivell de tensió aplicat i respecte al ciclatge termomecànic.

Després de l'anàlisi de la figura 4.7 es pot concloure que no es pot realitzar una modelització mitjançant un pendent constant per a la relació tensió-temperatura en tot el rang de tensió estudiat. Per conèixer les temperatures de transformació a un determinat nivell de tensió cal fer un assaig en aquest mateix nivell de tensió, o bé en un rang proper.

Per apreciar les diferències de comportament entre els diferents HT, a la figura 4.8, es representa un gràfic conjunt amb el comportament estabilitzat tensió temperatura de HT400 i HT550. En aquest gràfic es pot apreciar la gran diferència de comportament en funció del HT, fent més evident el canvi en el rang de tensió entre 15 i 40 MPa.

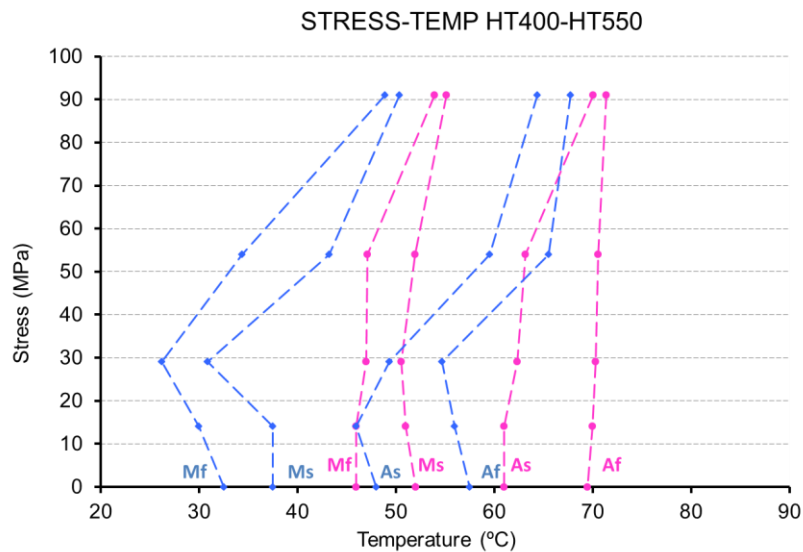


Figura 4.8. Comparativa de comportament tensió-temperatura per als tractaments tèrmics HT400 i HT550 estabilitzats

4.2.1.4. Simulació del comportament del ciclatge tèrmic a tensió constant

Per tal de caracteritzar el comportament del ciclatge tèrmic a tensió constant (CS) d'un actuador amb els quatre HT estudiats, s'ha realitzat una simulació del comportament on es poden identificar les temperatures de transformació i les deformacions plàstica, màxima i recuperada del cycle inicial i del cycle amb estabilització del comportament (cycle 50). Aquesta simulació s'ha realitzat mitjançant una aproximació lineal entre els diferents nivells de tensió de les dades exposades a la figures 4.3 i 4.7. A continuació es mostra la figura 4.9 on es mostren els paràmetres utilitzats en la simulació del comportament CS.

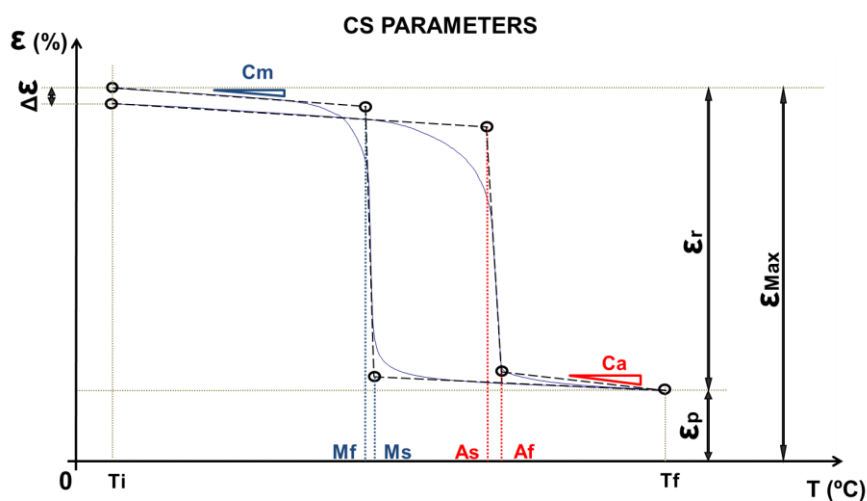
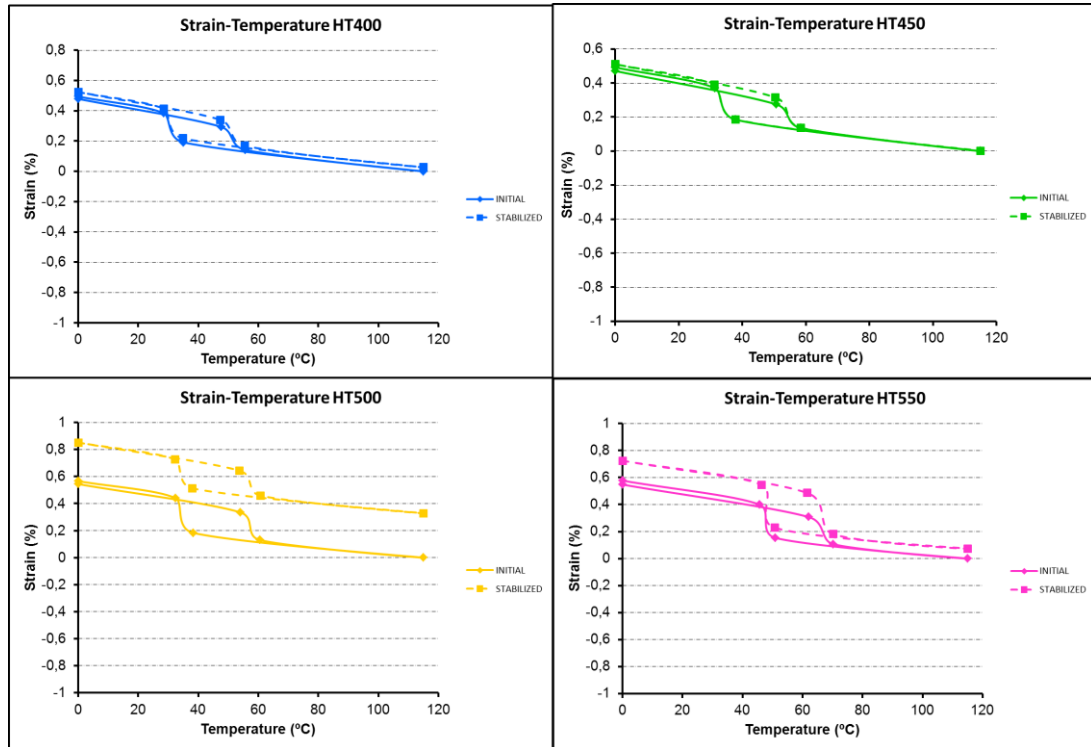


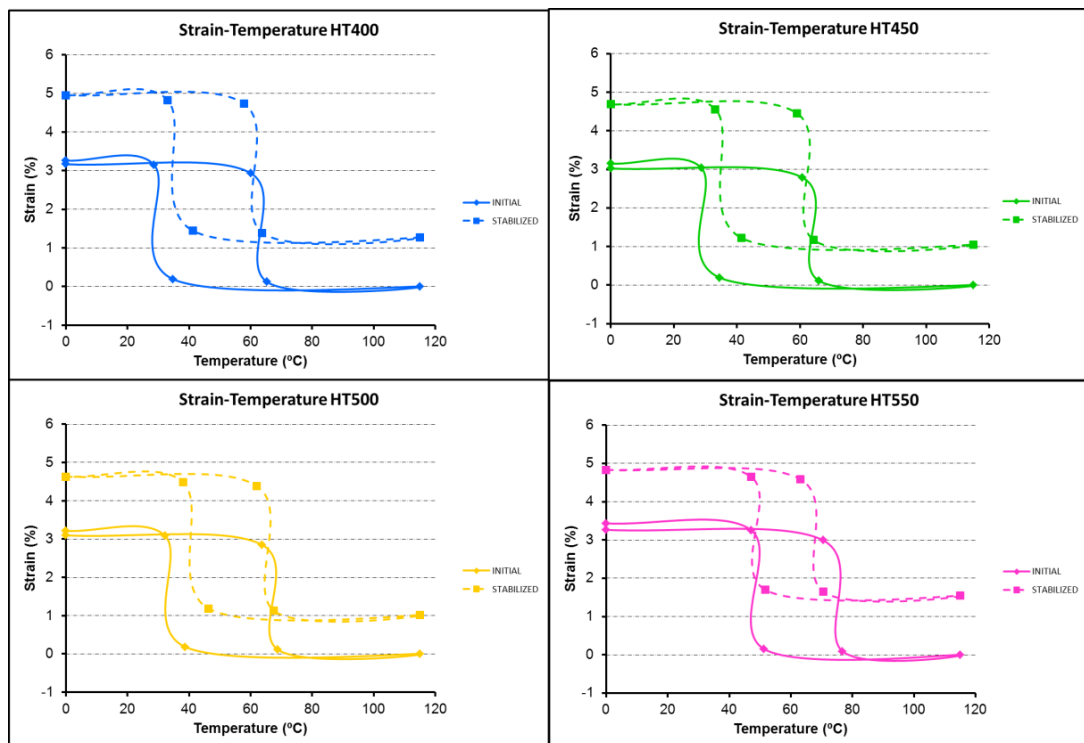
Figura 4.9. Exemple del comportament deformació-temperatura on es representen els diferents paràmetres utilitzats per a la linealització del comportament

A continuació es mostra la figura 4.10 on es mostra l'exemple dels gràfics obtinguts en la simulació realitzada per als diferents HT i per tres valors de tensió (20, 50 i 80 MPa).

a) 20 MPa



b) 50 MPa



c) 80MPa

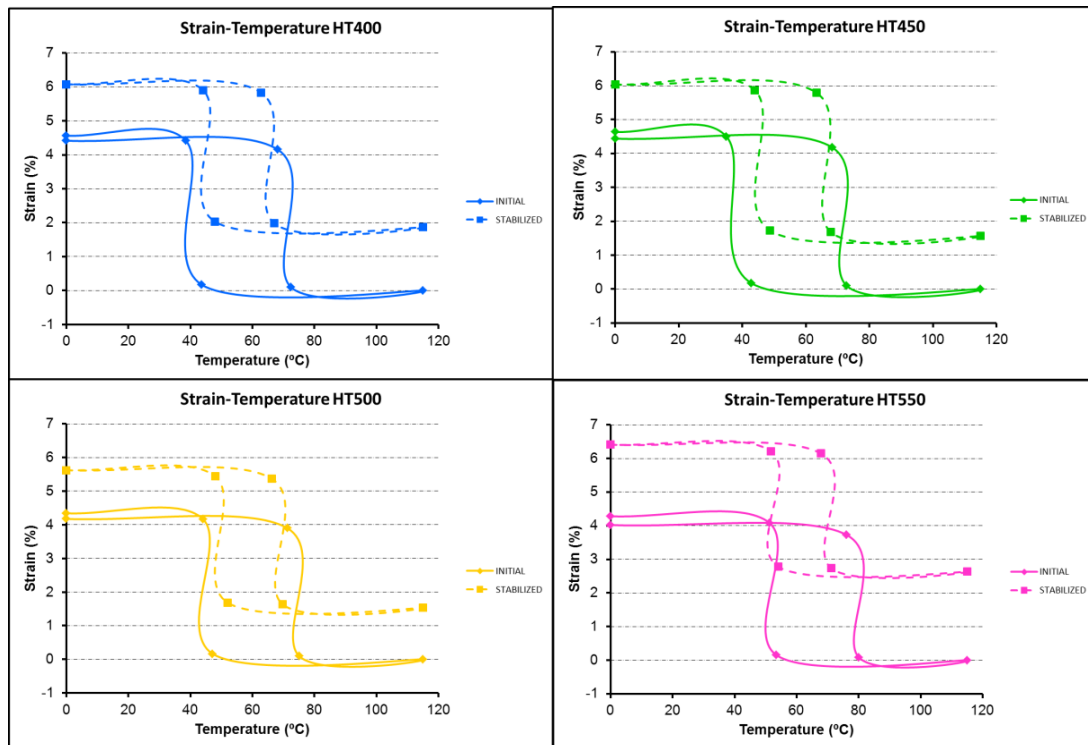


Figura 4.10. Resultats de la simulació del comportament deformació-temperatura per als diferents tractaments tèrmics i per a tres nivells de tensió: a)20MPa, b)50MPa i c)80MPa.

A la figura 4.10 es pot veure l'exemple de la simulació per a tres nivells de tensió. La simulació del comportament a qualsevol nivell de tensió entre 0 i 100MPa, per a tots els HT, permet fer una comparació ràpida del comportament entre els diferents HT per un mateix nivell de tensió.

La simulació plantejada, tot i ser una aproximació de comportament, suposa una notable simplificació del comportament d'un actuador en condicions de treball amb ciclatge tèrmic a tensió constant respecte els models constitutius existents, on són necessaris més paràmetres de caracterització a més a més de la funció d'evolució de la fracció de martensita.

4.2.2. Ciclatge isotèrmic a un nivell de deformació constant (IT)

Per avaluar la capacitat de l'aliatge NiTiCu estudiat com a actuador amb la configuració de treball isotèrmica de desplaçament màxim limitat i de valor constant, es varen realitzar assaigs isotèrmics a una temperatura inferior a M_f amb un límit de deformació constant del 3 i el 6%. En aquests assaigs es va poder detectar l'estabilitat i la degradació pels canvis de comportament en els gràfics tensió deformació al llarg del ciclatge termomecànic. A la figura 4.11 es pot apreciar que un cop es supera el valor de la tensió crítica, s'inicia el procés de demaclar de la martensita i apareix l'altiplà on s'incrementa la deformació sense increment de tensió. Aquest altiplà és típic del comportament dels SMA (a causa del demaclar en la

formació de la martensita induïda per tensió) i permet obtenir grans deformacions amb mínims increments de tensió, amb valors típics de deformació entre el 4-5%. Quan s'introdueixen defectes en el material, l'altriplà es veu reduït i es pot detectar la degradació pel canvi de pendent de l'altriplà i per l'increment de tensió a un cert valor de deformació.

La figura 4.11 mostra el comportament tensió-deformació pels diferents HT en dos nivells de deformació. En aquesta figura només es mostren els cicles 1 i 10 per fer el gràfic més clar. En el gràfic amb nivell de deformació del 6% (figura 4.11a), el HT450 mostra un millor comportament amb major estabilitat evidenciada per un menor canvi en el pendent de l'altriplà i un menor increment de la tensió màxima. Aquests resultats demostren que en HT450 no es generen tants defectes com en la resta de HT. HT400 també mostra un bon comportament similar al HT450. En canvi, HT550 i HT500, mostren pitjor comportament amb increments majors de la tensió màxima i del pendent de l'altriplà amb el ciclatge termomecànic.

En el gràfic del 3% de deformació (figura 4.11b), hi ha menors diferències de comportament entre els HT, tot i que HT550 encara destaca per un pitjor comportament, amb un comportament que indica una no estabilitat, amb un augment de la tensió màxima en el cicle 10. HT500 mostra un millor comportament a diferència del mostrat en el nivell de deformació del 6% amb valors similars de tensió en els cicles 1 i 10. Tot i el millor comportament, el canvi en el pendent de l'altriplà és un indicador de no-estabilitat a major nombre de cicles. HT400 i HT450 mostren el millor comportament amb menors canvis en les variables estudiades.

Una de les possibilitats que es va estudiar, va ser la possible millora de comportament dels assaigs IT si prèviament s'havia obtingut una orientació preferent de transformació mitjançant un ciclatge CS. Per aquest motiu, en la figura 4.11c, es mostra el gràfic de l'assaig IT amb un 3% de deformació posterior al ciclatge CS91. Al contrari de la hipòtesi inicial, s'observa que només amb el primer cicle, tots els HT presenten un comportament sense presència d'una tensió crítica de demacelat definida i pel contrari un increment continu de tensió amb la deformació. Aquest comportament mostra la gran diferència entre la transformació en els assaigs CS i els IT, on el procés d'orientació és diferent i el resultat de la combinació de les diferents configuracions també comporta una degradació del material amb un comportament inestable per a posteriors cicles.

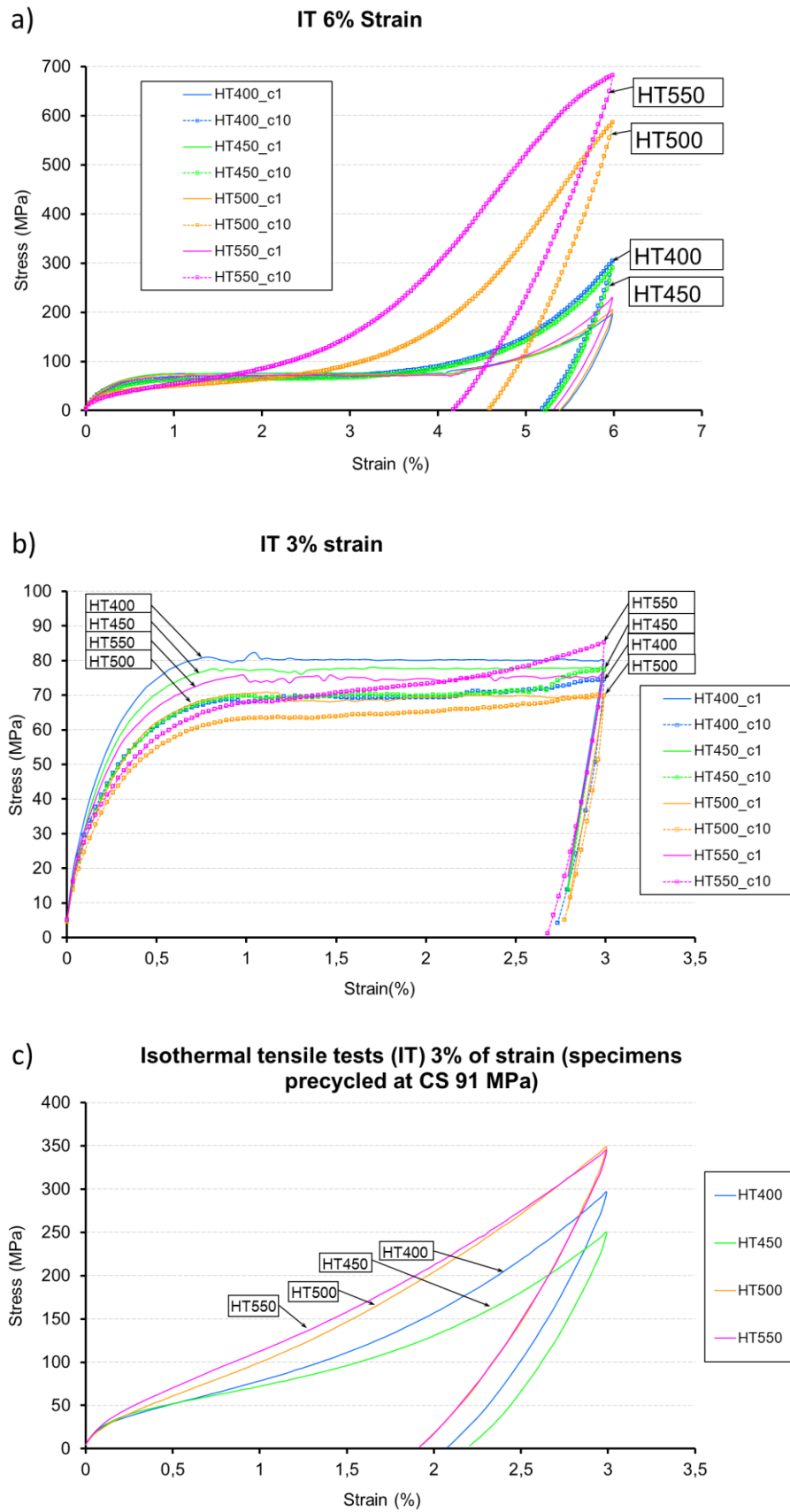


Figura 4.11. Comportament tensió-deformació pels diferents HT en el ciclatge termomecànic isotèrmic en dos nivells diferents de deformació: a) 6% i b) 3% i c) al 3% posterior al ciclatge CS91

Per confirmar la no-estabilització amb el nivell de deformació del 3%, es varen realitzar més cicles i després de 30 cicles, es va confirmar la major degradació i la inestabilitat de comportament. La no-estabilització es va determinar a partir de l'evolució de dues variables amb el ciclatge termomecànic.

A la figura 4.12 es mostra l'evolució de les variables analitzades: el pendent de l'altil·la entre l'1 i el 1,5% de deformació, i la tensió al màxim nivell de deformació (3%). Si s'analitza l'evolució del pendent de l'altil·la es pot observar que hi ha un gran increment del primer cicle al segon, però a partir del segon fins al 10 es manté bastant estable amb valors entre 150 i el 200%. Després del cicle 10 la tendència d'augment del pendent és gairebé lineal amb el nombre de cicles, arribant a valors de 450% al cicle 35, indicant una no-estabilització. El valor de tensió al 3% de deformació mostra un comportament diferent amb valors propers a 76,5 MPa fins al cicle 27 i a partir del cicle 27 s'observa un increment el valor de tensió en cada cicle, indicant també una tendència no estable.

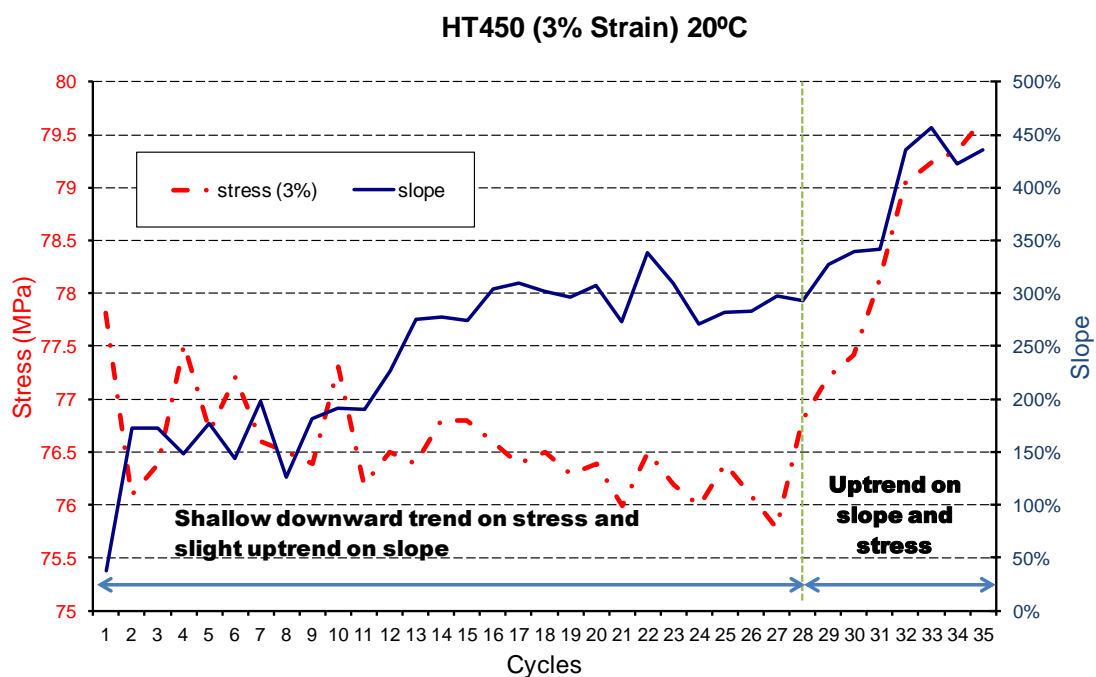


Figura 4.12. Evolució del pendent de l'altil·la entre l'1 i el 1,5% de deformació, i la tensió al màxim nivell de deformació (3%) per a l'estudi de l'estabilitat de comportament dels assaigs IT al 3% de deformació.

4.2.3. Comparació entre els dos tipus de ciclatges termomecànics

Després d'analitzar els dos tipus de ciclatges termomecànics, a tensió constant amb ciclatge tèrmic (CS) i isotèrmic amb nivell de deformació màxim constant (IT), a continuació s'exposen les principals diferències i l'anàlisi dels factors que poden provocar aquestes diferències.

En els assaigs CS, la transformació martensítica es desenvolupa per dos efectes simultanis, la tensió aplicada i el canvi de temperatura. Per contra en els assaigs IT, la transformació martensítica només s'obté de la tensió aplicada en estat isotèrmic, com que la mobilitat de les variants de martensita es menor

en estat isotèrmic que amb variació de temperatura, en els assaigs IT el nombre de dislocacions que s'introdueixen en cada assaig és major. Aquesta acumulació de dislocacions és la que provoca una disminució de la tensió necessària per a produir deformacions plàstiques (slip). De la mateixa manera, la recuperació de la deformació imposada en el ciclatge IT, es realitza sense càrrega, el que implica que en la transformació de martensita demaçada, en no tenir tensió que mantingui l'orientació, part de la martensita creada sigui multivariant sense cap orientació preferent.

Les diferències exposades anteriorment poden justificar el pitjor comportament, sense estabilització mostrat en els assaigs IT, inclús per nivells de deformació inferiors als nivells de deformació obtinguts en els assaigs CS amb estabilització. La no estabilització en els assaigs IT es detecta a partir de l'evolució del pendent de l'altripla i de la tensió màxima en cada cicle. Els resultats mostrats estan en línia amb altres investigacions realitzades, on també s'ha estudiat la diferència de degradació entre els assaigs IT i CS. Un exemple és l'estudi que es va fer sobre la vida a fatiga en assaigs IT (Mammano and Dragoni, 2012) on es demostra que independentment del nivell de deformació aplicat, totes les mostres varen fallar a un cert nombre de cicles ($7000 < N_c < 19\,000$). Aquests resultats confirmen que la degradació que es produeix en els assaigs IT, és molt superior als assaigs CS, encara que el nivell de deformació requerit sigui similar o inclús inferior.

4.2.4. Influència del ciclatge en la microdureza del material

De la mateixa manera que en l'apartat 3.2.2 del capítol 3 es mostra l'avaluació de la influència de la temperatura del HT mitjançant el canvi de duresa del material, en aquest apartat es presenta l'anàlisi de la influència dels diferents ciclatges termomecànics (TMC) mitjançant el canvi de duresa del material.

Per a fer l'avaluació del canvi de duresa amb el ciclatge termomecànic, s'ha mesurat la duresa a una temperatura inferior a M_f posteriorment a cada ciclatge termomecànic.

4.2.4.1. Canvis en la microdureza en el ciclatge CS

A la figura 4.13 es mostren els resultats de microdureza amb els límits superior i inferior (interval de confiança del 95%) pels diferents HT en el ciclatge tèrmic a tensió constant CS, realitzats segons les característiques descrites a l'apartat 2.2.7 del capítol de Materials i mètodes.

El primer punt a destacar és que, si s'aplica qualsevol TMC, tots els HT augmenten la duresa respecte a sense TMC. Per contra, amb el grau més baix de ciclatge, TMC a 14 MPa, els valors de duresa obtinguts en tots els HT són similars, amb mínimes diferències que confirmen la tendència inicial de duresa entre els HT. Aquest comportament indica que HT400 i HT450 mostren un mínim increment de duresa respecte als mateixos HT sense ciclatge (<3%), mentre que HT500 i HT550 mostren un major increment de duresa comparat amb els HT sense ciclatge (5-8%).

Quan s'aplica un TMC amb major nivell de tensió, 29 i 54 MPa, l'increment dels valors de duresa en tots els HT, és similar, però hi ha grans diferències entre els valors absoluts de duresa entre els HT. La tendència en els valors de duresa és similar a la mostrada sense TMC, amb valors més alts de duresa en els HT de menor temperatura.

El comportament mostrat en duresa de la figura 4.13 està relacionat amb la microestructura generada pel HT i els resultats obtinguts del comportament dels diferents HT amb el ciclatge CS. Per un nivell de tensió de 14 MPa, HT400 i HT450 sofreixen un menor increment de duresa ja que mostren un millor comportament en l'assaig CS que fa que no augmenti la duresa del material. Per contra, quan s'aplica un nivell de tensió superior, de 29 o 54 MPa, els canvis microestructurals en tots els HT són similars i l'increment de duresa és més homogeni per tots els HT. La diferència de comportament en els assaig CS del HT550 no es pot relacionar directament amb l'increment de duresa perquè la degradació mostrada per HT550 en els assaigs CS en comparació amb la resta HT, no és suficient per ser apreciada en el canvi de duresa.

Per al valor més alt de tensió, 91 MPa, sí que es pot apreciar un canvi de tendència en HT550, on s'incrementa significativament el valor de duresa a diferència de la resta de nivells de tensió. També és destacable que tot i existir diferències de valors entre els HT, hi ha menors diferències que amb la resta de nivells de tensió. Aquesta homogeneïtzació del valor de duresa prové del major increment de duresa per part de HT550 (20%) a diferència de la resta de HT (15%). Aquest increment de duresa de HT550 es pot relacionar amb el seu comportament en l'assaig CS a 91 MPa, on presenta la major deformació plàstica.

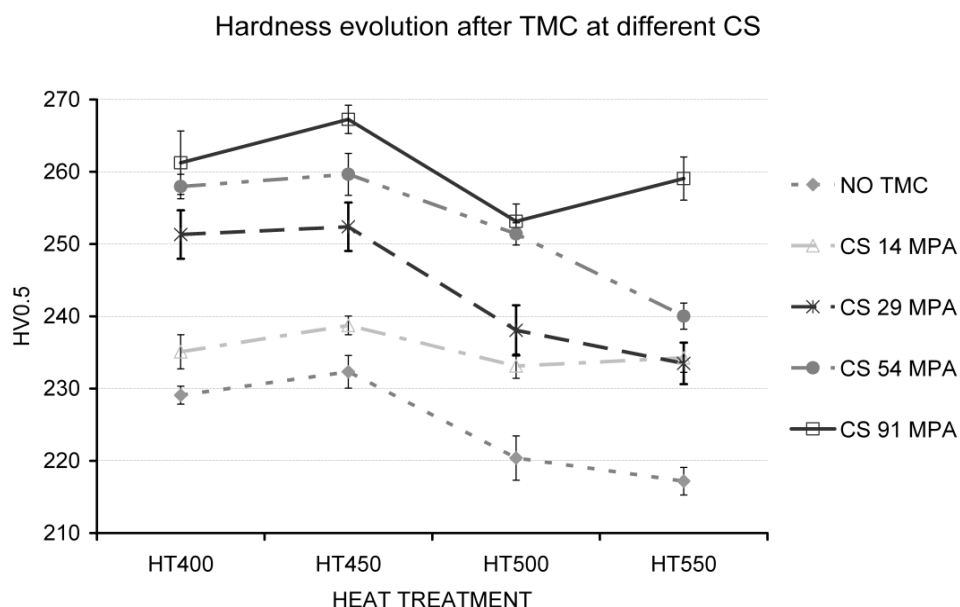


Figura 4.13. Valors de duresa dels diferents HT obtinguts en les provetes sense ciclatge i posterior al ciclatge CS a diferents nivells de tensió

4.2.4.2. Canvis en la microdureza en el ciclatge IT

L'efecte del ciclatge IT en el canvi de duresa es mostra en la figura 4.14. En aquesta figura es pot apreciar que després del ciclatge IT a un nivell baix de deformació (3%), tots els HT mostren un increment similar de duresa (10-12%). Aquest comportament indica que tots els HT estan sotmesos a un nivell de degradació similar i es correspon amb el comportament mostrat en els assaigs IT, on no hi ha grans diferències de comportament entre els diferents HT.

Els valors de duresa posteriors a l'assaig IT a un valor de deformació del 6%, mostren un major increment de duresa en els HT que presenten major degradació, amb una tendència a majors increments amb temperatures més altes de HT. Aquest comportament està lligat a l'evolució mostrada en la figura 4.11a, on es mostren majors canvis en el pendent de l'altiplà i en la tensió màxima en cada cicle, en HT500 i HT550 enfront a HT400 i HT450.

L'increment de duresa sofert per una combinació de dos ciclatges (91MPa+3%) (veure figura 4.11c), genera les mínimes diferències en duresa entre tots els HT. Aquest valor homogeni de duresa està associat a la gran degradació del material vista en la figura 4.11c. Tot i l'homogeneïtzació de valors de duresa, cal tenir en compte que l'increment de duresa en cada HT és diferent, amb un menor increment de duresa mostrat en els HT de menor temperatura (16-17%) i un major increment en els HT de major temperatura (23-25%).

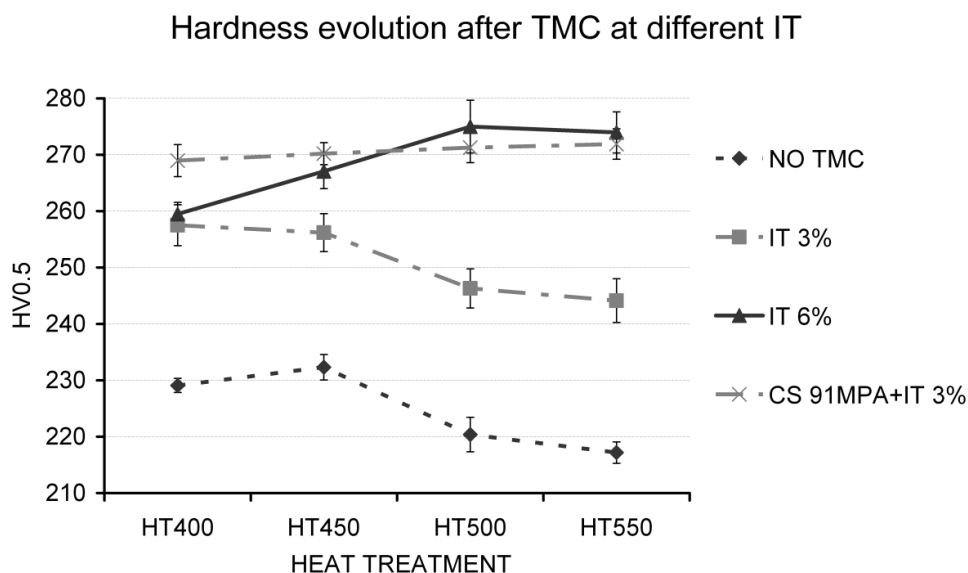


Figura 4.14. Valors de duresa dels diferents HT obtinguts en les provetes sense ciclatge i posterior al ciclatge IT a diferents nivells de deformació

4.2.4.3. Comparació dels canvis en la microdureza amb els diferents ciclatges

Tot i que el valor absolut de duresa no es pot relacionar directament amb el HT o bé amb tots els TMC, sí que es detecta una relació entre la degradació soferta en les propietats mecàniques en els diferents TMC i l'increment de duresa. Aquesta relació és diferent en cada HT, però des d'un punt de vista global, el valor absolut de duresa no és tan important com el percentatge d'increment de duresa comparat amb el valor de duresa abans del TMC.

En la figura 4.15 es mostra el percentatge d'increment de duresa per cada HT en els diferents TMC. En aquest gràfic es pot veure que un increment de duresa menor al 15% implica una degradació mecànica baixa i una bona estabilitat de comportament. Aquest és el cas dels següents TMC: IT al 3% de deformació i CS a tots els nivells de tensió, excepte per HT550 per CS91. Per contra, si es detecta un increment de duresa superior al 15%, aquest es correlaciona amb una major degradació mecànica sense estabilització en el comportament. Aquest és el cas dels següents TMC: IT al 6% de deformació i CS+IT. També s'ha detectat que l'increment de duresa es satura a partir del 25%, i aquesta tècnica no permet detectar diferències de comportament entre els diferents HT amb grans degradacions mecàniques.

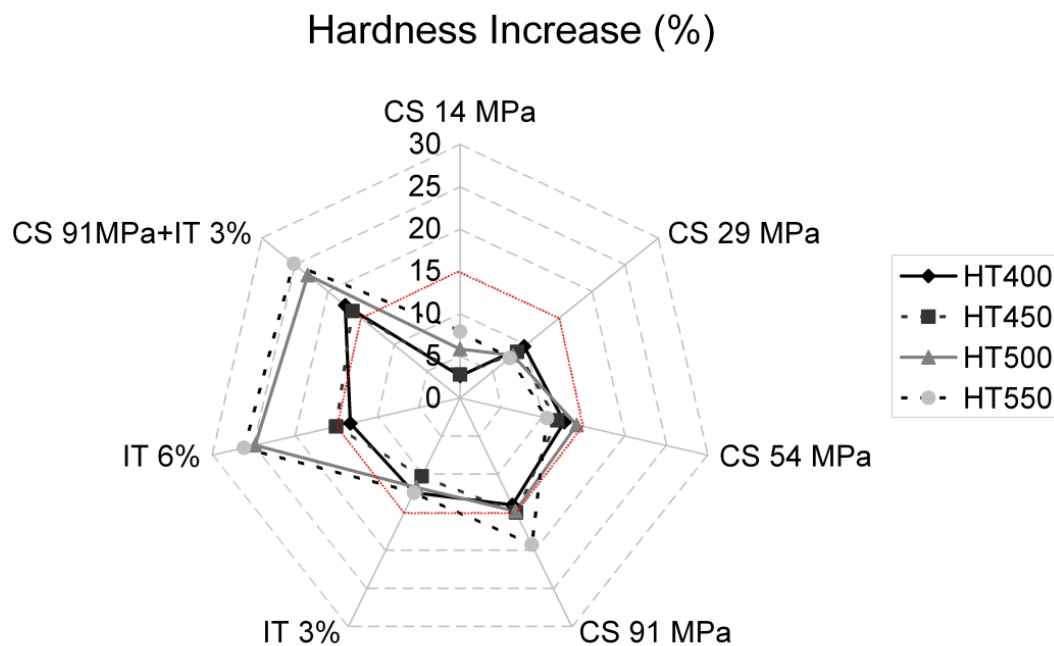


Figura 4.15. Increment de duresa amb els ciclatges CS i IT respecte a les mateixes mostres sense ciclatge termomecànic pels diferents HT.

4.3. Anàlisi dels canvis microestructurals amb el ciclatge termomecànic mitjançant la difracció de raigs X de sincrotró

Tal i com s'ha explicat en l'apartat 3.4.3 del capítol 3, en la caracterització de la microestructura segons els diferents tractaments tèrmics, es va utilitzar la tècnica de difracció de raigs X de sincrotró. Amb aquesta tècnica es va poder determinar els canvis microestructurals a partir de la quantificació de les fases principals i de les fases minoritàries com els precipitats i la martensita no transformada a alta temperatura. A més a més també es va poder determinar la temperatura de recristal·lització per mitjà del canvi en l'índex de textura.

En aquest apartat es presenta l'estudi de la influència dels diferents HT del ciclatge tèrmic a tensió constant amb un nivell de tensió de 91MPa (CS91 en endavant) i del ciclatge isotèrmic a un nivell de deformació constant del 6% (IT6 en endavant). Les variables per determinar la influència de cada ciclatge en cada HT han sigut la quantificació del canvi en el percentatge en pes de les fases presents, la microdeformació dels cristallets i l'índex de textura.

Per quantificar les variables anomenades en el paràgraf anterior, es varen analitzar les mostres amb el mateix procediment que l'explicat en l'apartat 3.4.3 del capítol 3 i a 120°C per tenir menys reflexions i poder identificar les fases minoritàries presents.

Els difractogrames obtinguts en les mostres CS91 i IT6 són més complexos que els obtinguts en les mostres sense ciclatge termomecànic. En les mostres CT91 i IT6 els pics de la fase B2 (austenita) mostren pics amb eixamplament anisòtropic i pics més amples a més a més d'un desplaçament en la posició 2θ esperada. Segons la bibliografia consultada, (Velterop et al., 2000; Warren, 1969) aquests fenòmens, ja estudiats per a l'estructura cúbica centrada a les cares (fcc), cúbica centrada al cos (bcc) i hexagonal compacta (hpc), estan produïts per una combinació de defectes de línia (dislocacions i disclinacions) i defectes planars (apilaments, macles i fronteres de gra). És difícil poder separar quin dels diferents defectes és el que genera el fenomen i per aquest motiu s'han tractat de forma global amb les següents consideracions: la contribució al canvi de l'amplada del pic pel canvi en la mida del cristallet és menyspreable, l'anisotropia de l'amplada del pic es tractarà amb el model de Stephens (Stephens, 1999) que considera que l'increment en l'amplada del pic és proporcional a l'ordre de difracció i que el desplaçament de l'angle 2θ respecte al nominal es calcula per 5 conjunts de plans. Amb aquestes hipòtesis s'estima que la interpretació del difractograma sigui el més acurada possible tot i ser conscients que els resultats tindran sentit relatiu però no es poden agafar com a vertaders totalment en valor absolut.

L'amplada del pic en el model de Stephens es pot expressar amb fins a 15 termes, S_{HKL} , definits per $H+K+L=4$ més el terme η (eta) que descriu el caràcter Lorentzià dels pics. En el sistema cúbic el nombre de termes es redueix a S_{400} i S_{220} mentre que el sistema monoclínic els termes poden arribar a nou.

El canvi de desplaçament en la posició dels pics (òfset) observat en alguns pics respecte a la posició nominal es va corregir amb cinc desplaçaments independents de l'angle 2θ segons l'equació [19] per les reflexions del tipus (00l), (0kk), (hhh), (0kl) i (3kl). Els tipus de reflexions es van escollir per inspecció visual entre el difractograma experimental i el calculat.

$$\text{desplaçament}_{2\theta_{hkl}} = \text{cte}_{hkl} * \tan\theta \quad \text{Eq [19]}$$

on cte_{hkl} s'ajusta per a cada conjunt de reflexions.

En l'anàlisi de les fases presents pel mètode Rietveld, a més a més de les fases ja explicades a l'apartat 3.4.3 del capítol 3, en l'anàlisi de les provetes amb ciclatge termomecànic també s'ha detectat la fase B19. A continuació (taula 4.2) es mostren els paràmetres de la fase B19 utilitzats.

Nomenclatura de les fases	Sistema, grup espacial	Paràmetres de la cel·la	Posicions atòmiques (x; y; z)	Correccions de les orientacions i direccions preferents	Referència
NiTi Martensita (B19)	Ortoròmbica Pmmn	a: 2,919Å b: 4,288Å c: 4,500Å	Ti (½; ¼; 0,225) Ni (0; ¼; 0,698) 0,5 Cu (0; ¼; 0,698) 0,5	March-Dollase (011) i (110)	(Potapov et al., 2003)

Taula 4.2. Dades utilitzades per a l'anàlisi amb el mètode Rietveld de la fase B19

NiTiCu-Martensita (B19). Aquesta fase només és present en les provetes CS91 i IT6 i sempre està barrejada amb la fase B19'. La presència d'aquesta fase no és evident en el difractograma a causa que es troba en un percentatge molt baix i la seva orientació preferent. Tot i no ser evident de forma visible la seva presència, l'aparició de pics amples en alguns difractogrames només es pot explicar per la presència d'aquesta fase. El percentatge en pes de la fase B19 en les mostres CS91 i IT6 és petit en comparació amb la fase B2. La fase B19 sempre apareix amb pics amples, que indiquen una mida petita de cristallet o bé un alt valor de microdeformació.

4.3.1. Diferències microestructurals entre les provetes amb ciclatge termomecànic CS i IT

Els resultats de les variables estudiades (la quantificació del canvi en el percentatge en pes de les fases presents, la microdeformació dels cristallets i l'índex de textura) per a l'anàlisi dels canvis microestructurals en els ciclatges termomecànics CS i IT, es presenten en les taules 4.3, 4.4 i 4.5.

L'anàlisi dels resultats de les taules 4.3, 4.4 i 4.5 permet avaluar la influència de cada ciclatge termomecànic per cada HT. Aquesta quantificació es fa necessària perquè les diferències apreciables per observació dels difractogrames no permeten l'extracció de suficients evidències per justificar els canvis soferts en el ciclatge termomecànic. A la figura 4.16 es mostra els difractogrames de les mostres HT450, IT6_450 i CS91_450 capturats a 120°C on es veuen diferents pics de reflexió de la fase NiTiCu-austenita (B2) com a conseqüència de la microdeformació induïda en el ciclatge termomecànic.

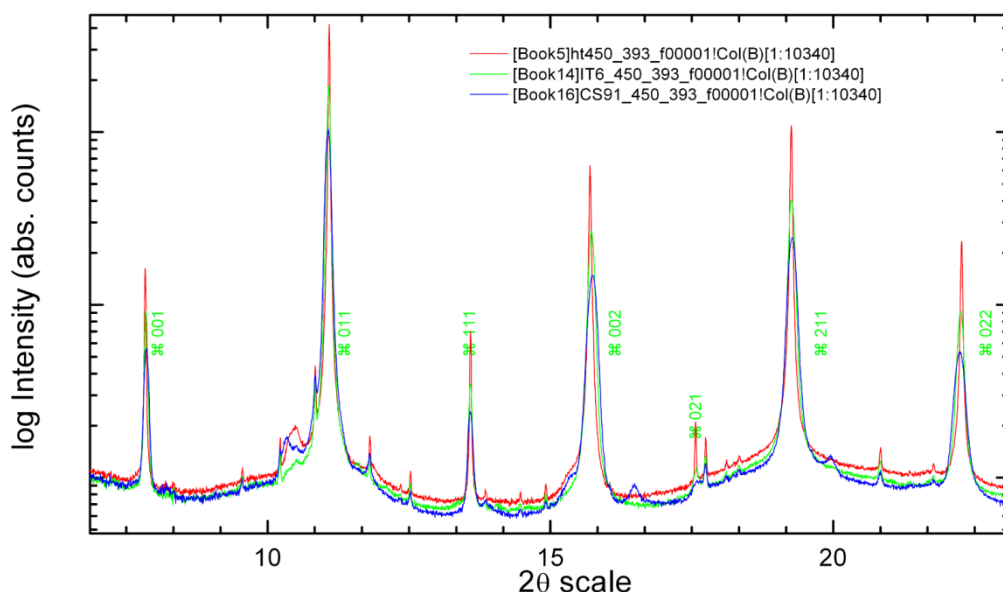


Figura 4.16. Difractogrames de les mostres HT450, IT6_450 i CS91_450 capturats a 120°C per a comparació com a conseqüència de la microdeformació induïda en el ciclatge termomecànic. La intensitat està en escala logarítmica per mostrar la part alta i baixa d'intensitat del difractograma. Els principals pics de Bragg amb els seus índex de Miller també estan indicats per la fase NiTiCu-austenita (B2).

A la taula 4.3 es mostra els resultats de l'anàlisi relatiu de fases presents en pes (wt %) pel mètode de Rietveld. Aquests resultats mostren l'aparició de la fase martensita B19 a diferència dels resultats de les mostres sense ciclatge termomecànic. Tot i la presència de la fase martensita B19, el percentatge en pes és baix i, junt amb la fase B19', conformen la fracció de martensita que no transforma. Tal i com era previst, no es detecten grans diferències en el percentatge en pes dels precipitats Ti_2Ni amb el ciclatge termomecànic. Per contra, si s'analitza el percentatge en pes de la fase austenita B2, es pot veure que els majors percentatges corresponen als HT que tenen millor comportament (HT400 i HT450) enfront al ciclatge termomecànic.

Provetes a 120°C	NiTiCu- Austenita (B2)	NiTiCu- Martensita (B19')	NiTiCu- Martensita (B19)	Ti_2Ni	R_{wp}
CS91-550	88,77	1,99	7,8	1,415	4,54
CS91-500	91,94	1,44	5,55	1,059	5,15
CS91-450	94,2	1	3,63	1,192	5,6
CS91-400	94,3	0,89	3,8	0,96	5,71
IT6-550	92,1	0,914	5,37	1,64	3,94
IT6-500	96,4	0,39	1,93	1,31	5,25
IT6-450	98,3	0,264	0,37	1,06	6,51
IT6-400	97,9	0,25	0,828	1,02	6,29

Taula 4.3. Resultats de l'anàlisi relatiu de fases presents en pes (wt %) pel mètode de Rietveld junt amb el factor de Rietveld (R_{wp}).

Els resultats de microdeformació de la taula 4.4, mostren que, per qualsevol reflexió de les mostres CS91 i IT6, els resultats de microdeformació són majors als de les mateixes mostres sense ciclatge termomecànic de l'apartat 3.4.3 del capítol 3, tal i com era esperat per l'efecte del ciclatge termomecànic.

Els resultats del càlcul de l'índex de textura mostrat a la taula 4.4 indiquen el canvi en l'orientació per mitjà del ciclatge termomecànic. Una major orientació és senyal d'una major quantitat de fracció de martensita transformada i, per tant, un millor comportament sense la introducció de defectes en la microestructura. Així, les provetes amb els índexs de textura més grans (HT400 i HT450) ja sigui en CS o bé en IT, són les que mostren un millor comportament.

A la taula 4.4 també s'observa que els valors de microdeformació en les mostres CS91 i IT6 són força similars i inclús els valors de CS91 són més alts que els de IT6. Aquest resultat és molt interessant perquè indica que el valor de la microdeformació no està correlacionat directament amb la major degradació mecànica observada en els assaigs IT6. Un dels factors que pot explicar aquesta diferència és el valor absolut màxim de deformació, que en els dos casos és proper al 6%. Tot i arribar a valors molt superiors de tensió en els assaigs IT6, aquests no es transformen en microdeformacions dels cristallets. Un altre factor és la diferència en la transformació, ja que en el ciclatge CS, la transformació es realitza per temperatura i tensió i en canvi en el ciclatge IT, només es realitza per tensió.

Provetes a 120°C	Índex de textura	Microdeformació (e0)					
		011	111	002	211	031	321
CS91-550	1,038	0,2593	0,2082	0,3314	0,2521	0,3194	0,2493
CS91-500	1,104	0,2566	0,2104	0,3137	0,2484	0,3079	0,2453
CS91-450	1,146	0,2503	0,2144	0,2917	0,2428	0,2892	0,2401
CS91-400	1,138	0,2451	0,2103	0,2864	0,238	0,2833	0,2355
IT6-550	1,037	0,2328	0,1844	0,2877	0,2239	0,2841	0,2205
IT6-500	1,101	0,2113	0,1727	0,259	0,2045	0,2541	0,2019
IT6-450	1,135	0,1646	0,1411	0,1882	0,1591	0,1885	0,1571
IT6-400	1,131	0,1769	0,1523	0,2033	0,1714	0,2027	0,1694

Taula 4.4. Resultats de l'índex de textura calculat a partir de la correcció de l'orientació preferent per mitjà de la correcció general d'harmònics i els resultats de microdeformació (e0) per la fase B2. L'eixamplament anisotròpic es va ajustar segons el model de Stephens.

La fase austenita B2 present en les provetes CS91 i IT6 mostra un desplaçament de posició important respecte la posició teòrica dels pics ($2\theta_{\text{theo}}$) per una cel·la cúbica cristal·lina, i la posició experimental ($2\theta_{\text{exp}}$). Aquestes diferències s'han representat a la figura 4.17, on es pot apreciar com la proveta CS91_450 mostra un desplaçament de posició més gran que la IT6_450 per les mateixes famílies de plans (h00), (0kk), (hhh), (0kl) i (3kl). Aquest desplaçament de posició en l'angle 2θ (òfset) per diferents famílies de plans, s'ha corregit en l'anàlisi pel mètode de Rietveld. Els resultats dels desplaçaments de l'angle 2θ es poden veure a la taula 4.5. Els resultats mostren que el desplaçament és més gran per les famílies dels plans de la proveta CS91_450 en comparació amb la IT6_450, i en conseqüència, és molt

probable que aquest desplaçament de posició estigui relacionat amb un alt grau de deformació de la cel·la o bé amb una deformació de la xarxa cristal·lina.

Provetes a 120°C	(00l)	(0kk)	(hhh)	(0kl)	(3kl)	S_{400}	S_{220}	η (eta)
CS91-550	0,287	-0,224	-0,131	0,206	-0,074	83035	5614	0,196
CS91-500	0,228	-0,257	-0,132	0,169	-0,098	78772	13066	0,232
CS91-450	0,2	-0,275	-0,128	0,118	-0,111	69294	27156	0,256
CS91-400	0,199	-0,261	-0,122	0,118	-0,108	66211	26388	0,246
IT6-550	0,217	-0,152	-0,077	0,163	-0,048	68759	559	0,244
IT6-500	0,171	-0,186	-0,082	0,109	-0,078	53591	6518	0,222
IT6-450	0,132	-0,142	-0,069	0,058	-0,068	29922	12324	0,279
IT6-400	0,147	-0,162	-0,075	0,064	-0,076	34204	14537	0,264

Taula 4.5. Dades de la correcció del desplaçament de posició (òfset) de l'angle 2θ (cte_{hkl}) calculat per la fase NiTiCu-Austenita (B2) en diferents tipus de reflexions i els coeficients S_{hkl} i η (eta) del model de Stephens pel canvi d'amplitud anisòtropa

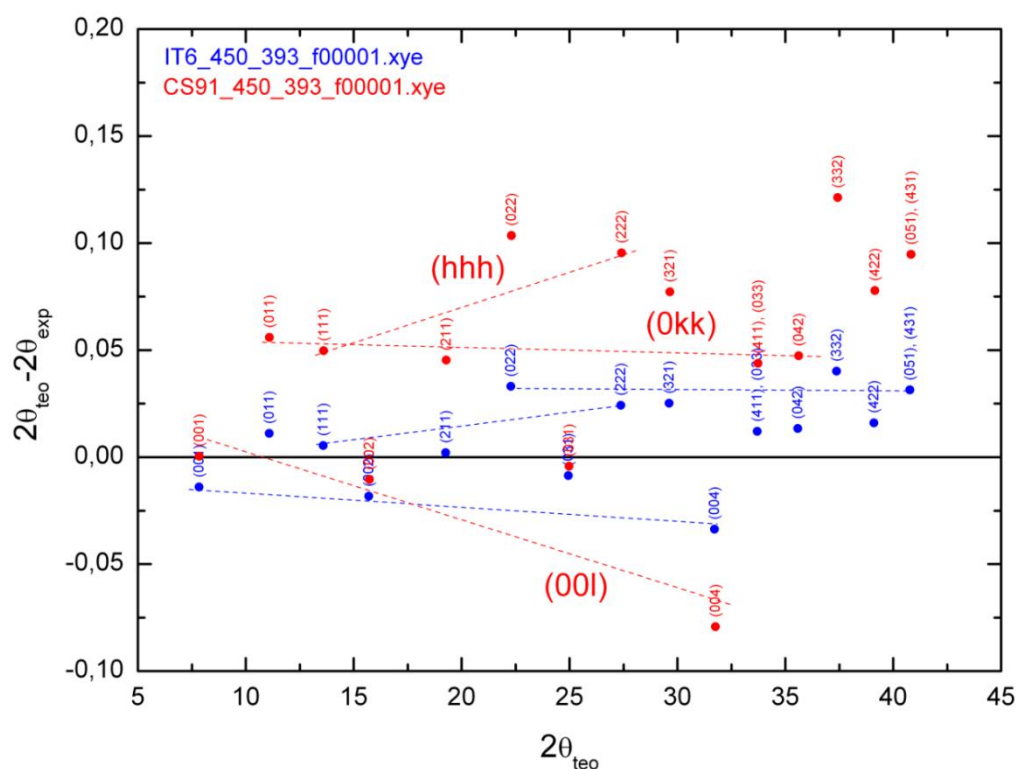


Figura 4.17. Diferències entre la posició teòrica dels pics de la fase NiTiCu-austenita (B2) ($2\theta_{teo}$) calculats a partir de l'ajust d'una cel·la cúbica i l'experimental ($2\theta_{exp}$) calculat per l'ajust dels pics individuals de les mostres IT6_450 i CS91_450. Les línies discontinües mostren la tendència per tres famílies de plans (00l), (0kk) i (hhh).

4.4. Conclusions

En l'ús com a actuator és fonamental conèixer quina és l'evolució del comportament del material respecte al ciclatge termomecànic. En l'àmbit dels SMA, la degradació que sofreix el material i fa canviar el comportament, es coneix com a fatiga funcional. Aquesta fatiga funcional s'ha avaluat per diferents condicions d'assaig, per reproduir les diferents configuracions de treball dels actuadors. Els resultats presentats en aquest capítol han permès millorar el coneixement sobre el comportament de l'aliatge NiTiCu respecte al ciclatge termomecànic.

En el primer punt del capítol s'ha estudiat el comportament per baixos nivells de tensió amb assajos a tensió constant i ciclatge tèrmic. En aquest apartat s'ha conclòs que per baixos nivells de tensió (fins a 15 MPa), no hi ha variació de les temperatures de transformació i que el nivell de tensió per passar d'una transformació sense orientació, a una transformació amb orientació parcial, és funció de la temperatura del tractament tèrmic. També ha permès correlacionar el nivell de tensió a partir del que s'observa l'orientació amb els resultats del capítol 3, on s'observa una major resistència a l'orientació en els HT de menor temperatura i menor resistència a l'orientació en els HT de majors temperatures.

El segon apartat és el cos principal d'aquest capítol, ja que inclou l'avaluació de l'estabilitat i la degradació (fatiga funcional) amb el ciclatge termomecànic. L'estudi presenta els resultats de dues condicions d'assajos diferents, per una part s'avalua el comportament a tensió constant amb ciclatge tèrmic per diferents nivells de tensió i cinquanta cicles en cada proveta (CS) i la segona condició d'assaig consta d'assajos isotèrmics a temperatura per sota de M_f a un nivell de deformació constant i recuperació posterior de la deformació a cada cicle sense càrrega (IT).

Els resultats del segon apartat han permès avaluar les diferències de comportament respecte a les dues condicions d'assajos. En els assajos CS, s'ha observat una evolució de la degradació al llarg del ciclatge, amb canvis en les temperatures de transformació i en la deformació plàstica, màxima i recuperada en cada HT. Però, tot i la degradació observada, en tots els nivells de tensió i en gairebé tots els HT estudiats, s'ha aconseguit una estabilització del comportament.

Per contra, en l'avaluació del comportament en els assajos IT, s'ha estudiat la degradació de comportament pel canvi del pendent de l'altiplà en la transformació a martensita demaçada i per la màxima tensió assolida en cada cicle. Tot i no produir-se grans canvis en les variables estudiades per assajos amb nivells de deformació inferiors als dels assajos CS, no s'ha obtingut l'estabilització de comportament per cap HT i, per tant, la conclusió evident de la condició d'assaig IT, és que aquesta configuració de treball, només és vàlida per un nombre determinat de cicles.

En els assajos CS, s'ha estudiat les diferències de comportament en funció del nivell de tensió i s'ha vist que la fatiga funcional varia en gran magnitud. Per nivells baixos de tensió (menors a 30 MPa), no es

detecta gairebé degradació amb el ciclatge, però les deformacions recuperades són baixes (0,7%), i per contra, a nivells superiors de tensió es detecta una major degradació, sobretot en els primers cicles, però uns alts valors de deformació recuperada (4%). El HT550 és el HT amb pitjor comportament per tenir major deformació plàstica i màxima, menor deformació recuperada i les diferències més grans entre les temperatures de transformació inicial i les estabilitzades.

Els gràfics tensió-temperatura realitzats amb els resultats dels assaigs CS, confirmen que no es pot realitzar una modelització mitjançant un pendent constant per a la relació tensió-temperatura en tot el rang de tensió estudiat. Per conèixer les temperatures de transformació a un determinat nivell de tensió cal fer un assaig en aquest mateix nivell de tensió, o bé en un rang proper. Els gràfics tensió-temperatura també han fet evident que es produeixen diferències significatives entre el comportament del cicle inicial i el comportament estabilitzat en els nivells alts de tensió.

Per a l'avaluació en tot el rang de tensions dels assaigs CS, s'ha realitzat una simulació bàsica a partir dels resultats obtinguts en els assaigs experimentals, que permet obtenir els canvis entre el cicle inicial i el comportament estabilitzat per tots els tractaments tèrmics i per a qualsevol valor de tensió entre 0 i 100 MPa. Els resultats obtinguts, permeten preveure el comportament, en funció del HT i del nivell de tensió, obtenint com a resultat els gràfics deformació-temperatura i els resultats numèrics de les temperatures de transformació i les deformacions, màxima, plàstica i recuperada.

Per a l'anàlisi de la relació entre la degradació en el ciclatge termomecànic i els canvis microestructurals, es mostra l'estudi del canvi de duresa en tots els HT i en tots els ciclatges termomecànics. Els resultats mostren que el ciclatge termomecànic comporta un increment de duresa. Els increments de duresa respecte a la duresa inicial abans del ciclatge, tot i ser diferents entre els HT (amb menors increments de duresa en els HT de menor temperatura) es pot correlacionar amb la degradació soferta en el ciclatge. Aquest canvi de duresa del material, també es pot correlacionar amb l'estabilitat de comportament. Fent així, que increments de duresa superiors al 15%, impliquin un comportament no estable. Per contra, si la degradació soferta és molt gran, l'increment de duresa es satura i per increments superiors al 25%, no hi ha correlació amb la degradació soferta.

L'últim apartat del capítol avalua els canvis microestructurals soferts en els ciclatges termomecànics mitjançant la difracció de raigs X de sincrotró. Els resultats d'aquest apartat mostren uns resultats diferents als mostrats en el capítol 3 de les provetes sense ciclatge termomecànic. En les provetes amb ciclatge termomecànic s'observa l'aparició de la fase B19 (ortoròmbica), junt amb la fase B19' (monoclínica) com a martensita retinguda a 120°C.

Els resultats de difracció també permeten correlacionar el comportament respecte al ciclatge termomecànic i la quantitat d'austenita present a 120°C, obtenint millors comportaments, en els HT amb major presència d'austenita i, per tant, menor martensita retinguda que no es transforma.

El càlcul de l'índex de textura en totes les provetes amb ciclatge termomecànic, indica el canvi en l'orientació per mitjà del ciclatge termomecànic. Una major orientació és senyal d'una major quantitat de fracció de martensita transformada i per tant un millor comportament sense la introducció de defectes en la microestructura. Així, les provetes amb els índexs de textura més grans (HT400 i HT450) ja sigui en CS o bé en IT, són les que mostren un millor comportament.

La microdeformació del cristallet ha permès concloure que, tot i fer-se evident una major degradació en els assaigs IT que en els CS, amb valors de tensió molt superiors en els assaigs IT que en els CS, els nivells similars de deformació global, comporten valors similars de microdeformació del cristallet, fent així difícil la correlació entre el valor de la microdeformació del cristallet i la degradació del ciclatge termomecànic.

5. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR

Una de les conclusions importants d'aquesta tesi, a banda dels resultats obtinguts és el procés d'aprenentatge realitzat junt amb l'execució de la tesi doctoral. En aquesta tesi s'ha treballat amb tècniques de caracterització no utilitzades abans pel grup de recerca on s'ha desenvolupat la tesi i la posada en marxa d'aquestes tècniques gràcies a aquesta tesi ha suposat un gran repte, al mateix temps que ha permès millorar a tot el grup de recerca. Entre les tècniques no utilitzades abans pel grup de recerca i que s'han utilitzat en aquesta tesi hi ha les tècniques calorimètriques (DSC), la microanàlisi amb espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (EDS), la microscòpia de forces atòmiques (AFM), els assaigs dinamomecànics (DMA), la programació amb Labview per a l'adquisició de dades i la difracció de raigs X amb sincrotró (SXRD).

També cal concloure que la recerca realitzada per a la realització de la tesi ha contribuït a la recerca dels aliatges amb memòria amb la participació en diferents congressos internacionals de l'àmbit i amb la publicació de parts dels resultats en revistes (veure apartat de publicacions fetes en el camp d'estudi). A continuació es mostra la relació entre els apartats de la tesi i els treballs publicats més importants.

Els resultats de l'apartat 4.1 del capítol 4 varen servir per participar al congrés **European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2012)**. Posteriorment, la publicació realitzada per al congrés "*TiNiCu martensitic transformation characterization at low stress levels through thermomechanical cycling*" va ser seleccionada dintre dels articles publicats a la revista **Materials Science Forum, Vol. 737-739, Pag. 367-371, 2013.**

Els resultats de l'apartat 4.2 del capítol 4 varen servir per participar al congrés **International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST 2013)**. Posteriorment, la publicació realitzada per al congrés "*NiTiCu Shape Memory Alloy Characterization Through Microhardness Tests*" va ser seleccionada dintre dels articles publicats a la revista **Journal of Materials Engineering and Performance Vol. 23, 7, Pag. 2498-2504, 2014.**

Els resultats dels apartats 3.4 i 3.5 del capítol 3 varen servir per participar al congrés **International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2014)**. Posteriorment, la publicació realitzada

per al congrés “*Influence of heat treatment on Internal Friction spectrum in NiTiCu Shape Memory Alloy*” va ser seleccionada dintre dels articles publicats a la revista **Materials Today: Proceedings (En edició)**.

De la mateixa manera, els resultats de l'apartat 3.6 del capítol 3 varen servir per una segona contribució al congrés **International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2014)**. Posteriorment, la publicació realitzada per al congrés “*NiTiCu transverse to axial strain ratio analysis during tension/compression tests*” també va ser seleccionada dintre dels articles publicats a la revista **Materials Today: Proceedings (En edició)**.

Més recentment els resultats de l'apartat 3.6 del capítol 3 junt amb altres apartats han servit per participar al congrés **International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST 2015)**, amb la publicació “*Thermo-Mechanical Characterization Of NiTiCu Shape Memory Alloy Under Tension, Compression and Torsion Loading Conditions*”.

A més a més de les publicacions comentades amb anterioritat, diferents parts de la recerca feta en aquesta tesi doctoral també han contribuït a participar en diferents congressos nacionals i internacionals d'enginyeria mecànica (CNIM i CIBIM).

Actualment s'estan finalitzant dos articles de la recerca feta a la tesi. En el primer cas, els resultats dels apartats 3.1, 3.2, 3.3 formaran una publicació amb el títol “*Effects of heat treatment temperature in Ti50Ni45Cu5 alloy using Dynamic Mechanical Analysis combined with different experimental techniques*” i en el segon cas els resultats dels apartats 4.2 i 4.3 formaran una publicació amb el títol “*Thermo-mechanical cycling stability with environmental recovery in Ti50Ni45Cu5 alloy under different heat treatment temperatures*”.

5.1. Conclusions

A continuació es mostren les conclusions dels resultats de la tesi, les conclusions s'han separat en funció de si fan referència al capítol 3 o bé al 4.

Les conclusions del capítol 3 de caracterització de les propietats termomecàniques són les següents:

Existeix una dependència de les temperatures de transformació amb la temperatura del tractament tèrmic (HT). Aquesta dependència s'ha observat mitjançant la tècnica de mesura de resistivitat i per calorimetria diferencial de rastreig (DSC). Les temperatures de transformació mostren un increment amb l'increment de la temperatura de tractament tèrmic fins a la temperatura de HT de 575°C i un decrement de les temperatures de transformació amb l'increment de les temperatures de transformació per temperatures de HT entre 600 i 650 °C. Aquestes diferències evidencien els canvis microestructurals produïts per el HT.

Respecte a la dependència de les temperatures de transformació amb la velocitat d'escalfament i refredament (entre 0,5° i 10°C/min), s'ha observat que la variació en les temperatures d'inici de transformació directa i inversa (M_s i A_s) és mínima (inferior a 1°C) i per contra, hi ha majors variacions per les temperatures de final de transformació (M_f i A_f) (entre 4 i 5°C).

El DSC també ha permès analitzar la transformació martensítica a partir de les dades del flux de calor. Els resultats mostren una tendència a augmentar el flux de calor a mesura que augmenta la temperatura del HT fins a 575°C i a partir de 575 fins a 650°C una caiguda del flux de calor. La diferència de valors entre el flux de calor en la transformació directa i inversa (refredament i escalfament respectivament), també és una dada que permet avaluar la transformació, ja que és l'energia dissipada en un cicle. Els resultats de l'energia dissipada mostren una tendència similar a la del flux de calor, però evidencien de manera més clara la diferència de comportament en HT650 respecte a la resta de HT. De forma similar, els resultats de la histèresi de transformació ($A_{pic} - M_{pic}$), confirmen la diferència de comportament de HT650 amb un valor molt superior a la resta de HT.

Respecte al comportament mecànic en estat martensític, s'han analitzat les diferències en el comportament mecànic entre els diferents HT. A partir dels assaigs de duresa i dels assaigs a tracció fins a trencament, s'ha observat una pèrdua de propietats mecàniques a partir d'una temperatura de tractament tèrmic de 550°C.

La caracterització mitjançant els assaigs dinamomecànics (DMA) ha permès estudiar de nou l'evolució de la transformació martensítica i els resultats mostren correlació amb els resultats de DSC, observant així la mateixa tendència en funció de la temperatura de HT en els resultats de la fricció interna (IF o $\tan \delta$) i el Modulus Defect ($E_0^{B2} - E_0^{B19'}/E_0^{B2}$). Al mateix temps, l'estudi de la IF, ha permès conèixer les propietats de l'aliatge NiTiCu com a element dissipatiu d'energia, mostrant molt bones propietats amb valors de IF superiors a 0,18.

La caracterització de la microestructura ha permès correlacionar els resultats obtinguts en els apartats anteriors amb els canvis microestructurals. Mitjançant la microscòpia òptica, s'han realitzat diferents atacs químics que han permès identificar els elements que no formen part de la microestructura i intuir les diferències entre els tractaments tèrmics. Mitjançant la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) es va utilitzar l'espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (EDS) per identificar les partícules que no formen part de la matriu (carburs, òxids i precipitats) i descobrir mitjançant la composició química els possibles precipitats presents. L'observació de les fractures de les provetes assajades a tracció va permetre quantificar la mida i distribució de les partícules presents en cada HT i es confirma que el SEM pot ser una important eina per correlacionar les diferències de comportament mecànic entre els diferents HT, segons la mida i distribució de les partícules.

Els resultats de difracció per raigs X de sincrotró han confirmat les hipòtesis realitzades respecte els canvis microestructurals produïts per les diferents temperatures de tractament tèrmic. La hipòtesi de la diferència de comportament per l'efecte dels precipitats es confirma per la detecció del precipitat Ti_2Ni i per l'increment de presència del precipitat Ti_2Ni amb l'augment de la temperatura del HT. Al mateix temps, l'anàlisi quantitativa de les fases presents, també ha permès estudiar les diferències entre els HT en relació a la presència de les fases B2, B19' i Ti_2Ni . El càlcul de l'índex de textura ha permès identificar la temperatura de recristal·lització i també ha confirmat una mida de cristallet molt petita de la fase B19' (inferior als 10nm) i així demostrar les dificultats identificades anteriorment per l'anàlisi de la microestructura amb el microscòpic òptic i per SEM.

Com a conclusió global de la relació de la microestructura amb el comportament termomecànic, es conclou que els HT de baixa temperatura (HT400 i HT450), on el HT no ha eliminat els efectes del conformat en fred mostren un millor comportament mecànic, amb temperatures de transformació més baixes i menor capacitat de transformació. En els HT de temperatures intermèdies (entre HT500 i HT575), on s'inicia la restauració i la recristal·lització de la microestructura, s'eliminen els efectes del conformat en fred i millora la capacitat de transformació. Per contra, s'inicia la pèrdua de propietats mecàniques. En els HT d'alta temperatura (HT600 i HT650), es produeixen canvis severos en la microestructura per l'efecte dels precipitats i la recristal·lització que disminueixen les propietats mecàniques i la capacitat de transformació.

El comportament tensió-deformació en tot el rang de temperatures de treball ha permès caracteritzar el comportament tensió-deformació en funció del HT i per tot el rang de temperatures. L'anàlisi dels diferents paràmetres que regeixen el comportament, com són la tensió crítica de demaclarat, el mòdul elàstic, el nivell de deformació d'inici i final del procés de demaclarat, el mòdul proporcional de la martensita demaclarada i el mòdul proporcional de la descàrrega, han permès obtenir una parametrització del comportament mitjançant una aproximació lineal dels paràmetres esmentats en certs rangs de temperatura. Amb les equacions obtingudes s'ha realitzat una simulació del comportament tensió-deformació per als diferents HT i per qualsevol temperatura entre 0 i 90 °C.

Els assaigs en tubs a tracció i compressió mitjançant l'anàlisi de la deformació amb galgues extensomètriques ha permès identificar la asimetria de comportament tracció-compressió i la ràtio de deformacions transversals/axials per a posteriors estudis sota diferents sol·licitacions. Els resultats també han permès valorar que la ràtio de deformacions no es pot modelitzar amb un valor constant per a diferents nivells de tensió i per contra, s'ha d'avaluar a diferents nivells de tensió i deformació. Tot i la variació observada, un cop s'inicia la transformació induïda per tensió, només s'aprecien petits canvis en la variació de la ràtio de deformacions. També s'ha observat que la ràtio de deformacions no canvia amb la temperatura per tensions inferiors a la tensió crítica de demaclarat i les fases martensita multivariant i austenita tenen valors similars de ràtio de deformacions.

Un cop caracteritzades les propietats termomecàniques dels diferents tractaments tèrmics es va avaluar el comportament enfront al ciclatge termomecànic.

A continuació es mostren les conclusions del capítol 4 de l'estudi de la degradació i l'estabilitat amb el ciclatge termomecànic (fatiga funcional).

L'anàlisi del comportament per baixos nivells de tensió amb assajos a tensió constant i ciclatge tèrmic ha conclòs que per baixos nivells de tensió (fins a 15 MPa), no hi ha variació de les temperatures de transformació i que el nivell de tensió per passar d'una transformació sense orientació, a una transformació amb orientació parcial, és funció de la temperatura del tractament tèrmic. També ha permès correlacionar el nivell de tensió a partir del que s'observa l'orientació amb els resultats del capítol 3, on s'observa una major resistència a l'orientació en els HT de menor temperatura i menor resistència a l'orientació en els HT de majors temperatures.

La part més important del capítol és l'avaluació de l'estabilitat i la degradació amb el ciclatge termomecànic (fatiga funcional). L'estudi presenta els resultats de dues condicions d'assaigs diferents, per una part s'avalua el comportament a tensió constant amb ciclatge tèrmic per diferents nivells de tensió i cinquanta cicles en cada proveta (CS) i la segona condició d'assaig consta d'assaigs isotèrmics a temperatura per sota de M_f a un nivell de deformació constant i recuperació posterior de la deformació a cada cicle sense càrrega (IT).

Els resultats de l'avaluació de la fatiga funcional han permès avaluar les diferències de comportament respecte a les dues condicions d'assaigs. En els assaigs CS, s'ha observat una evolució de la degradació al llarg del ciclatge, amb canvis en les temperatures de transformació i en la deformació plàstica, màxima i recuperada en cada HT. Tot i la degradació observada, en tots els nivells de tensió i en gairebé tots els HT estudiats, s'ha aconseguit una estabilització del comportament.

Per contra, en l'avaluació del comportament en els assaigs IT, s'ha estudiat la degradació de comportament pel canvi del pendent de l'altiplà en la transformació a martensita demaçada i per la màxima tensió assolida en cada cicle. Tot i no produir-se grans canvis en les variables estudiades per assaigs amb nivells de deformació inferiors als dels assaigs CS, no s'ha obtingut l'estabilització de comportament per cap HT i, per tant, la conclusió de la condició d'assaig IT, és que aquesta configuració de treball, només és vàlida per un nombre determinat de cicles.

En els assaigs CS, s'han estudiat les diferències de comportament en funció del nivell de tensió i s'ha vist que la fatiga funcional varia en gran magnitud. Per baixos nivells de tensió (menors a 30 MPa), no es detecta gairebé degradació amb el ciclatge, però les deformacions recuperades són baixes (0,7%), i per contra, a nivells superiors de tensió es detecta una major degradació, sobretot en els primers cicles, però uns alts valors de deformació recuperada (4%). El HT550 és el HT amb pitjor comportament per tenir

major deformació plàstica i màxima, menor deformació recuperada i les diferències més grans entre les temperatures de transformació inicial i les estabilitzades.

Els gràfics tensió-temperatura realitzats amb els resultats dels assaigs CS, confirmen que no es pot realitzar una modelització mitjançant un pendent constant per a la relació tensió-temperatura en tot el rang de tensió estudiat. Per conèixer les temperatures de transformació a un determinat nivell de tensió cal fer un assaig en aquest mateix nivell de tensió, o bé en un rang proper. Els gràfics tensió-temperatura també han fet evidents les diferències significatives entre el comportament del cicle inicial i el comportament estabilitzat en alts nivells de tensió.

Per a l'avaluació en tot el rang de tensions dels assaigs CS, s'ha realitzat una simulació a partir dels resultats obtinguts en els assaigs experimentals, que permet obtenir el canvis entre el cicle inicial i el comportament estabilitzat per tots els tractaments tèrmics i per a qualsevol valor de tensió entre 0 i 100 MPa. Els resultats obtinguts, permeten preveure el comportament, en funció del HT i del nivell de tensió, obtenint com a resultat els gràfics deformació-temperatura i els resultats numèrics de les temperatures de transformació i les deformacions, màxima, plàstica i recuperada.

Per a l'anàlisi de la relació entre la degradació en el ciclatge termomecànic i els canvis microestructurals, es mostra l'estudi del canvi de duresa en tots els HT i en tots els ciclatges termomecànics. Els resultats mostren que el ciclatge termomecànic comporta un increment de duresa. Els increments de duresa respecte a la duresa inicial abans del ciclatge, tot i ser diferents entre els HT (amb menors increments de duresa en els HT de menor temperatura) es pot correlacionar amb la degradació soferta en el ciclatge. Aquest canvi de duresa del material, també es pot correlacionar amb l'estabilitat de comportament. Fent així, que increments de duresa superiors al 15%, impliquin un comportament no estable. Per contra, si la degradació soferta és molt gran, l'increment de duresa es satura i per increments superiors al 25%, no hi ha correlació amb la degradació soferta.

L'anàlisi dels canvis microestructurals soferts en els ciclatges termomecànics mitjançant la difracció de raigs X de sincrotró mostren uns resultats diferents als mostrats en el capítol 3 de les provetes sense ciclatge termomecànic. En les provetes amb ciclatge termomecànic s'observa l'aparició de la fase B19 (ortoròmbica), junt amb la fase B19' (monoclínica) com a martensita retinguda a 120°C.

Els resultats de difracció també permeten correlacionar el comportament respecte al ciclatge termomecànic i la quantitat d'austenita present a 120°C, obtenint millors comportaments, en els HT amb major presència d'austenita i, per tant, menor martensita retinguda que no es transforma.

El càlcul de l'índex de textura en totes les provetes amb ciclatge termomecànic indica el canvi en l'orientació per mitjà del ciclatge termomecànic. Una major orientació és senyal d'una major quantitat de fracció de martensita transformada i per tant un millor comportament sense la introducció de defectes en

la microestructura. Així, les provetes amb els índexs de textura més grans (HT400 i HT450) ja sigui en CS o bé en IT, són les que mostren un millor comportament.

La microdeformació del cristallet ha permès concloure que, tot i fer-se evident una major degradació en els assaigs IT que en els CS, amb valors de tensió molt superiors en els assaigs IT que en els CS, els nivells similars de deformació global, comporten valors similars de microdeformació del cristallet. Fent així difícil la correlació entre el valor de la microdeformació del cristallet i la degradació del ciclatge termomecànic.

5.2. Treball futur

En la realització de la tesi, s'han obert diferents reptes que a continuació es presenten com a possibles treballs futurs derivats de la recerca realitzada en aquesta tesi:

En la caracterització de la microestructura del material, es preveu una anàlisi mitjançant la tècnica de microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Mitjançant el TEM es preveu confirmar les hipòtesis referents a l'evolució de les dislocacions i els precipitats Ti_2Ni amb la temperatura de tractament tèrmic, al mateix temps que es confirma la mida de gra de la fase martensita i austenita.

Respecte a la caracterització del comportament enfront al ciclatge termomecànic de l'aliatge NiTiCu, es preveu realitzar un nou experiment al sincrotró ALBA per avaluar el canvi de la transformació martensítica mentre es realitza el ciclatge termomecànic i avaluar així la presència de la fase B19 (ortoròmbica) amb el ciclatge termomecànic. També es preveu avaluar la degradació del ciclatge mitjançant l'anàlisi per DSC (posterior al ciclatge) per analitzar la relació entre la martensita retinguda i els canvis calorimètrics de la transformació.

Un cop identificat el comportament de l'aliatge NiTiCu amb recuperació de la deformació per mitjà de l'escalfament extern del material, també es preveu un estudi futur del comportament amb escalfament per efecte Joule. Per realitzar aquest escalfament intern i tenir majors velocitats d'actuació es preveu treballar amb fil de 0,5mm enlloc del fil d'1mm utilitzat en aquesta tesi. Al mateix temps, donada la ràpida realització del ciclatge termomecànic (altres velocitats d'escalfament i refredament), també es preveu l'estudi de la fatiga mecànica a nivells superiors de tensió (majors a 100MPa) per avaluar la degradació soferta, l'estabilitat, així com el nombre de cicles abans del trencament.

En aquesta tesi s'ha estudiat el comportament uniaxial a tracció majoritàriament en fils, però també s'ha fet l'estudi en tubs de la asimetria de comportament respecte a les sol·licitacions en tracció i compressió. Per a fer aquest estudi s'han utilitzat galgues extensomètriques que han permès estudiar l'evolució de la relació entre les deformacions transversals i longitudinals. Per continuar l'estudi amb diferents sol·licitacions i així poder caracteritzar el comportament de més configuracions com a actuator, es preveu

continuar estudiant amb galgues extensomètriques, el comportament a torsió. Amb aquesta finalitat, ja s'ha iniciat el disseny i construcció d'un utillatge per realitzar els assaigs de torsió.

Finalment, com a línia de futur es preveu treballar amb SMA híbrids, on es combinen les propietats de l'aliatge NiTiCu amb les propietats d'un material polimèric amb memòria de forma. Amb aquesta configuració es preveu fer l'estudi de l'acoblament de les propietats amb memòria de forma d'ambdós materials per avaluar les possibilitats funcionals dels actuadors híbrids, en referència al rang de deformació i les forces d'actuació possibles.

6. R

EFERÈNCIES

- Aaltio, I., Lahelin, M., Söderberg, O., Heczko, O., Löfgren, B., Ge, Y., Seppälä, J., Hannula, S.P., 2008. Temperature dependence of the damping properties of Ni-Mn-Ga alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 481-482, 314–317. doi:10.1016/j.msea.2006.12.229
- Abramoff, M.D., Magalhães, P.J., Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.*
- Altai, K., Thomas, B., 2010. Shape memory alloy motor as incorporated into solar tracking mechanism. US 7692091 B2.
- An, L., Huang, W.M., Fu, Y.Q., Guo, N.Q., 2008. A note on size effect in actuating NiTi shape memory alloys by electrical current. *Mater. Des.* 29, 1432–1437. doi:10.1016/j.matdes.2007.09.001
- Balzar, D., 1999. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, in: *Microstructure Analysis from Diffraction*. International Union of Crystallography.
- Benafan, O., Noebe, R.D., Padula, S. a., Brown, D.W., Vogel, S., Vaidyanathan, R., 2014. Thermomechanical cycling of a NiTi shape memory alloy-macroscopic response and microstructural evolution. *Int. J. Plast.* 56, 99–118. doi:10.1016/j.ijplas.2014.01.006
- Bessegghini, S., Villa, E., Portman, J., 2006. DMA characterization of a Ni50.5at%Ti shape memory alloys. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* 23, 33–38.
- Bewerse, C., Gall, K.R., McFarland, G.J., Zhu, P., Brinson, L.C., 2013. Local and global strains and strain ratios in shape memory alloys using digital imagecorrelation. *Mater. Sci. Eng. A* 568, 134–142. doi:10.1016/j.msea.2013.01.030
- Bhaumik, S.K., Saikrishna, C.N., 2008. Understanding the Fatigue Behaviour of NiTiCu Shape Memory Alloy Wire Thermal Actuators. *Key Eng. Mater.*
- Biasiotto, M., Butera, F., Alacqua, S., 2005. Shape memory biestable actuator. US 2005/0195064 A1.
- Biscarini, A., Coluzzi, B., Mazzolai, G., Tuissi, A., Mazzolai, F.M., 2003. Extraordinary high damping of hydrogen-doped NiTi and NiTiCu shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 355, 52–57. doi:10.1016/S0925-8388(03)00267-6
- Bradley, T.G., Brantley, W. a, Culbertson, B.M., 1996. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses of superelastic and nonsuperelastic nickel-titanium orthodontic wires. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 109, 589–597. doi:10.1016/S0889-5406(96)70070-7

- Brailovski, V., 2002. Influence of the post-deformation annealing heat treatment on the low-cycle fatigue of NiTi shape memory alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 11, 614–621. doi:10.1361/105994902770343593
- Brinson, L.C., Schmidt, I., Lammering, R., 2002. Micro and Macromechanical Investigations of CuAlNi Single. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 13, 761–772. doi:10.1177/104538902032745
- Brinson, L.C., Schmidt, I., Lammering, R., 2004. Stress-induced transformation behavior of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy. *J. Mech. Phys. Solids* 52, 1549–1571. doi:10.1016/j.jmps.2004.01.001
- Browne, A.L., Buravalla, V.R., Johnson, N.L., 2007. Reconfigurable tools and/or dies, reconfigurable inserts for tools and/or dies, and methods of use. US 7188498 B2.
- BRUKER, 2009. TOPAS V4.2, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
- Buehler, W.J., Gilfrich, J. V, Wiley, R.C., 1963. Effect of Low Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *J. Appl. Phys.* 34, 7.
- Bunge, H.J., 1982. *Texture Analysis in Materials Science*. London.
- Butera, F., 2008. Shape memory actuators for automotive applications. *Adv. Mater. Process.*
- Butera, F., 2012. Actuator comprising elements made of shape memory alloy with broadened range of working temperatures. EP 2171183 B1.
- Cai, W., Lu, X.L., Zhao, L.C., 2005. Damping behavior of TiNi-based shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 394, 78–82. doi:10.1016/j.msea.2004.11.030
- Carballo, M., Pu, Z.J., Wu, K.H., 1995. Variation of Electrical Resistance and the Elastic Modulus of Shape Memory Alloys under Different Loading and Temperature Conditions. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 6, 557–565. doi:10.1177/1045389X9500600413
- Chang, L.C., Read, T.A., 1951. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals - the gold-cadmium beta-phase. *J. Met.* 3, 47–52.
- Chang, S.H., Wu, S.K., 2006. Inherent internal friction of B2-R and R-B19' martensitic transformations in equiatomic TiNi shape memory alloy. *Scr. Mater.* 55, 311–314. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.04.044
- Chang, S.H., Wu, S.K., 2007a. Internal friction of B2 → B19' martensitic transformation of Ti50Ni50 shape memory alloy under isothermal conditions. *Mater. Sci. Eng. A* 454–455, 379–383. doi:10.1016/j.msea.2006.11.157
- Chang, S.H., Wu, S.K., 2007b. Internal friction of R-phase and B19' martensite in equiatomic TiNi shape memory alloy under isothermal conditions. *J. Alloys Compd.* 437, 120–126. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.092
- Chang, S.H., Wu, S.K., 2008. Effect of cooling rate on transformation temperature measurements of Ti50Ni50 alloy by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. *Mater. Charact.* 59, 987–990. doi:10.1016/j.matchar.2007.08.014

- Christensen, A.N., 1978. The temperature factor parameters of some transition metal carbides and nitrides by single X-ray and neutron diffraction. *Acta Chem. Scand*, Ser. A 32, 89–90.
- Churchill, C.B., Shaw, J. a., Iadicola, M. a., 2009. Tips and Tricks for Characterizing Shape Memory Alloy Wire: Part 2-Fundamental Isothermal Responses. *Exp. Tech.* 33, 51–62. doi:10.1111/j.1747-1567.2008.00460.x
- Coffee, C.L., 1993. Linearly actuated valve. US 5211371.
- Colombo, S., 2006. Electrical resistance and deformation during the stress-assisted two-way memory effect in Ni₄₅Ti₅₀Cu₅ alloy. *J. Alloys Compd.* 422, 313–320.
- Cui, D., Song, G., Li, H., 2010. Modeling of the electrical resistance of shape memory alloy wires. *Smart Mater. Struct.* 19, 055019. doi:10.1088/0964-1726/19/5/055019
- De Araújo, C.J., Morin, M., Guénin, G., 1997. Fatigue Behavior of Ti-Ni-Cu Thin Wires SME. *Le J. Phys.* IV 07, C5–501–C5–506. doi:10.1051/jp4:1997579
- De Araújo, C.J., Morin, M., Guénin, G., 2001. Martensitic transformation in Ti-Ni-Cu shape memory wires broken by thermal cycling under constant load, in: *Journal De Physique. IV : JP*.
- De la Flor, S., 2005. Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. UPC, Universitat Rovira i Virgili.
- De la Flor, S., Urbina, C., Ferrando, F., 2006. Constitutive model of shape memory alloys: Theoretical formulation and experimental validation. *Mater. Sci. Eng. Struct. Mater.* 427, 112–122.
- De la Flor, S., Urbina, C., Ferrando, F., 2009. Effect of mechanical cycling on stabilizing the transformation behaviour of NiTi shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 469, 343–349.
- Dejonghe, W., Batist, R. De, Delaey, L., 1976. Factors affecting the internal friction peak due to thermoelastic martensitic transformation. *Scr. Metall.* 10, 1125–1128.
- Dollase, W.A., 1986. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. *J. Appl. Cryst.* 19, 267–272.
- Duerig, T.W., 1991. Applications of Shape Memory, in: *Materials Science Forum*. pp. 679–692.
- Dwight, E., 1959. No Title. *Trans. AIME* 215, 283.
- F.T.Cheng, 2004. On the Indeterminacy in Hardness of Shape Memory Alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 20, 700.
- Fabregat-Sanjuan, A., Ferrando, F., Urbina, C., de la Flor, S., 2013. TiNiCu Martensitic Transformation Characterization at Low Stress Levels through Thermomechanical Cycling. *Mater. Sci. Forum* 738-739, 367–371. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.367
- Faulkner, M.G., Amalraj, J.J., Bhattacharyya, A., 2000. Experimental determination of thermal and electrical properties of Ni-Ti shape memory wires. *Smart Mater. Struct.* 9, 632–639. doi:10.1088/0964-1726/9/5/307
- Firstov, G., Van Humbeeck, J., Koval, Y., 2004. High-temperature shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 378, 2–10. doi:10.1016/j.msea.2003.10.324

- Foss, J.R.L., Siebrecht, W.A., 1999. Translational actuator. US 6006522.
- Frick, C.P., 2005. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 405, 34–49. doi:10.1016/j.msea.2005.05.102
- Fu, Y., Du, H., Huang, W., Zhang, S., Hu, M., 2004. TiNi-based thin films in MEMS applications: A review. *Sensors Actuators, A Phys.* 112, 395–408. doi:10.1016/j.sna.2004.02.019
- Gabriel, K., Trimmer, W., Walker, J., 1987. Shape memory alloy actuator. US 4700541.
- Gall, K.E.N., Yang, N., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y.I., 2001. Fracture of precipitated NiTi shape memory alloys. *Int. J. Fract.* 109, 189–207.
- Gallardo, J.M., Herrera, E.J., Guempel, P., Strittmatter, J., 1999. Metallographic characterization of a NiTiCu shape memory alloy. *Prakt. Metallogr.* 36, 594–608.
- Gao, X., Browne, A.L., Alexander, P.W., Johnson, N.L., Brown, W., 2013. Apparatus and method of controlling phase transformation temperature of a shape memory alloy. US 2013/0011806 A1.
- Gao, X., Stebner, A., Brown, D.W., Brinson, L.C., 2011. Neutron diffraction studies and multivariant simulations of shape memory alloys: Concurrent verification of texture development and mechanical response predictions. *Acta Mater.* 59, 5924–5937. doi:10.1016/j.actamat.2011.06.001
- Garscha, M., Auernhammer, H., Engelhardt, K., 2008. Turn-actuator with tensile element of shape memory alloy. US 2008/0271559 A1.
- GmbH, M.-T., 2000. Instrucciones de funcionamiento Sistema STARe de METTLER TOLEDO - Módulo DSC822e.
- Granato, a. V., Lücke, K., 1981. Temperature dependence of amplitude-dependent dislocation damping. *J. Appl. Phys.* 52, 7136–7142. doi:10.1063/1.328687
- Gummin, M.A., Donakowski, W., Gaines, G.A., 2007. Shape memory alloy actuators. USA 7256518 B2.
- Gummin, M.A., Donakowski, W., Gaines, G.A., 2010. Shape memory alloy actuator. US 7021055 B2.
- Hartl, D.J., Lagoudas, D.C., 2007. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part G J. Aerosp. Eng.* 221, 535–552. doi:10.1243/09544100JAERO211
- Heinen, R., Hackl, K., Windl, W., Wagner, M.F.-X., 2009. Microstructural evolution during multiaxial deformation of pseudoelastic NiTi studied by first-principles-based micromechanical modeling. *Acta Mater.* 57, 3856–3867. doi:10.1016/j.actamat.2009.04.036
- Hines, A., Gausman, T.J., Glime, W.H., Hill, S.H., Rigsby, B.S., 2001. Shape memory alloy actuated fluid control valve. US 6247678 B1.
- Hodgson, D., Ming, W., Biermann, R., 1990. Shape memory alloys. *ASM Int. Met. Handbook, Tenth ...* 897–902.
- Homma, D., 1990. Valve driven by shape memory alloy. US 4973024.
- Homma, D., 2004. Shape memory alloy actuator and method of designing the same. US 6746552 B2.

- Hosoda, J., Kojima, Y., Fujie, M., Honma, K., Iwamoto, T., Nakano, Y., et al., 1986. Actuator. 4586335.
- Humbreeck, V., 2001. Shape Memory Alloys: a material and a technology. *Adv. Eng. Mater.* 3, 837.
- Humbreeck, J. Van, 2003. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 355, 58–64.
- Iadicola, M. a, Shaw, J. a, 2002. The Effect of Uniaxial Cyclic Deformation on the Evolution of Phase Transformation Fronts in Pseudoelastic NiTi Wire. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 13, 143–155. doi:10.1106/104538902028220
- Igata, N., Kimpara, I., Nitinol, W., 1989. Applications of Shape Memory in the USA Duerig , Melton New Materials and Processes for the Future.
- Imbeni, V., Martini, C., Prandstraller, D., Poli, G., Trepanier, C., Duerig, T.W., 2003. Preliminary study of micro-scale abrasive wear of a NiTi shape memory alloy. *Wear* 254, 1299–1306. doi:10.1016/S0043-1648(03)00092-9
- Ishida, A., Sato, M., Ogawa, K., Yamada, K., 2006. Shape memory behavior of Ti-Ni-Cu thin films. *Mater. Sci. Eng. A* 438-440, 683–686. doi:10.1016/j.msea.2006.02.154
- Jacot, A., Ruggeri, R., Clingman, D., 2006. Shape memory alloy device and control method. US Pat 2, US Patents 7037076B2.
- Jacot, A.D., Julien, G.J., Clingman, D.J., 2000. Shape memory rotary actuator. US 6065934.
- Järvinen, M., 1993. Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect. *J. Appl. Cryst.* 26, 525–531.
- Jenko, E.J., 2009. Method adjustable hot runner assembly seals and tip height using active material elements. US 7632450 B2.
- Jiang, X., Hida, M., Takemoto, Y., Sakakibara, A., Yasuda, H., Mori, H., 1997. In situ observation of stress-induced martensitic transformation and plastic deformation in TiNi alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 238, 303–308. doi:10.1016/S0921-5093(97)00422-X
- Jones, N.G., Dye, D., 2013. Influence of applied stress on the transformation behaviour and martensite evolution of a Ti–Ni–Cu shape memory alloy. *Intermetallics* 32, 239–249. doi:10.1016/j.intermet.2012.07.020
- Juan, J.S., No, M.L., 2003. Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys . *J. Alloys Compd.* 355, 65–71.
- Kammers, a. D., Daly, S., 2013. Digital Image Correlation under Scanning Electron Microscopy: Methodology and Validation. *Exp. Mech.* 53, 1743–1761. doi:10.1007/s11340-013-9782-x
- Karbidov, K., Zlitine, V.I.C.I., Godec, M., Kocijan, A., Jenko, M., 2011. CHARACTERIZATION OF THE CARBIDES IN A Ni-Ti SHAPE-MEMORY ALLOY WIRE 45, 61–65.
- Kauffman, G.B., Mayo, I., 1997. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *Chem. Educ.* 2, 1–21. doi:10.1007/s00897970111a

- Khalil-Allafi, J., Amin-Ahmadi, B., 2009. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 487, 363–366. doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.135
- Kocich, R., Szurman, I., Kurska, M., 2013. The Methods of Preparation of Ti-Ni-X Alloys and Their Forming.
- Komatsu, K., Mori, T., Takinami, M., 1994. Contraction-extension mechanism type actuator. US 5335498.
- Kotil, T., 2003. Transformation and detwinning induced electrical resistance variations in NiTiCu. *Mater. Sci. Eng. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 359, 280–289.
- Kudoh, Y., Tokonami, M., Miyazaki, S., Otsuka, K., 1985. Crystal structure of the martensite in Ti-49.2at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. *Acta Metall.* 33, 2049.
- Lagoudas, D., Bo, Z., 1999. Thermomechanical modelling of polycrystalline shape memory alloy under cyclic loading. *Int. J. Eng. Sci.* 37, 1141.
- Lagoudas, D., Hartl, D., Chemisky, Y., Machado, L., Popov, P., 2012. Constitutive model for the numerical analysis of phase transformation in polycrystalline shape memory alloys. *Int. J. Plast.* 32-33, 155–183. doi:10.1016/j.ijplas.2011.10.009
- Lagoudas, D., Entchev, P.B., Popov, P., Patoor, E., Brinson, L.C., Gao, X., 2006. Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals. *Mech. Mater.* 38, 430–462. doi:10.1016/j.mechmat.2005.08.003
- Langbein, S., 2009. Development of standardised and integrated shape memory components in “one-module” design. *Proc. 8th Eur. Symp. Martensitic Transform. (ESOMAT)*, Prague, Czech Republic. 1–9.
- Leary, M., Schiavone, F., Subic, A., 2010. Lagging for control of shape memory alloy actuator response time. *Mater. Des.* 31, 2124–2128. doi:10.1016/j.matdes.2009.10.010
- Lederle, S., 2002. Issues in the Design of Shape Memory Alloy Actuators.
- Lin, K.N., Wu, S.K., 2007. Annealing effect on martensitic transformation of severely cold-rolled Ti50Ni40Cu10 shape memory alloy. *Scr. Mater.* 56, 589–592. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.12.016
- Lin, K.-N., Wu, S.-K., 2010. Multi-stage transformation in annealed Ni-rich Ti49Ni41Cu10 shape memory alloy. *Intermetallics* 18, 87–91. doi:10.1016/j.intermet.2009.06.011
- Lin, K.-N., Wu, S.-K., Wu, L.-M., 2009. Martensitic Transformation of Cold-Rolled and Annealed Ti50Ni40Cu10 Shape Memory Alloy. *Mater. Trans.* 50, 2637–2642. doi:10.2320/matertrans.M2009254
- Liu, C., Qin, H., Mather, P.T., 2007. Review of progress in shape-memory polymers. *J. Mater. Chem.* 17, 1543. doi:10.1039/b615954k
- Liu, Y., McCormick, P.G., 1994. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—I. Effect of heat treatment on transformation behaviour. *Acta Metall. Mater.* 42, 2401–2406. doi:10.1016/0956-7151(94)90318-2

- Liu, Y., Van Humbeeck, J., Stalmans, R., Delaey, L., 1997. Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy. *J. Alloys Compd.* 247, 115–121. doi:10.1016/S0925-8388(96)02572-8
- Liu, Y., Xie, Z., Van Humbeeck, J., 1999a. Cyclic deformation of NiTi shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* A273-275, 673–678.
- Liu, Y., Xie, Z., Van Humbeeck, J., Delaey, L., 1998. Asymmetry of stress–strain curves under tension and compression for NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 46, 4325–4338. doi:10.1016/S1359-6454(98)00112-8
- Liu, Y., Xie, Z.L., Van Humbeeck, J., Delaey, L., 1999b. Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet. *Acta Mater.* 47, 645–660. doi:10.1016/S1359-6454(98)00376-0
- Lopez Cuellar, E., 2003. Study of fatigue behavior of Ti-Ni-Cu5% wires for different heat treatments. *J. Phys.* JP 112 II, 835–838.
- López Cuéllar, E., Guénin, G., Morin, M., 2004. Behaviour of strain–resistivity coupled measurements of Ti–Ni–Cu wires during thermal cycling under constant stress. *Mater. Sci. Eng. A* 378, 115–118. doi:10.1016/j.msea.2003.10.333
- Lopez, H.F., Salinas, A., Caldero, H., Introduction, I., 2001. Plastic Straining Effects on the Microstructure of a Ti-Rich NiTi Shape Memory Alloy 32.
- Lopez-Cuéllar, E., Guénin, G., Morin, M., 2003. Study of fatigue behavior of Ti-Ni-Cu5% wires for different heat treatments, in: *Journal De Physique. IV : JP.* pp. 835–838.
- Lui, Y., Humbeeck, J. Van, Stalmans, R., Delaey, L., 1997. Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy. *J. Alloys Compd.* 247, 115–121.
- MacGregor, R., Szilagyi, A., Von Behrens, P.E., 2008. Flow control assemblies having integrally formed shape memory alloy actuators. US 7350762 B2.
- Machado, L.G., Savi, M. a, 2003. Medical applications of shape memory alloys. *Braz. J. Med. Biol. Res.* 36, 683–91.
- Mammano, G.S., Dragoni, E., 2012. Functional fatigue of Ni–Ti shape memory wires under various loading conditions. *Int. J. Fatigue.* doi:10.1016/j.ijfatigue.2012.03.004
- Marfia, S., Rizzoni, R., 2013. One-dimensional constitutive SMA model with two martensite variants: Analytical and numerical solutions. *Eur. J. Mech. - A/Solids* 40, 166–185. doi:10.1016/j.euromechsol.2013.01.007
- Martins, R.M.S., Schell, N., Mahesh, K.K., Pereira, L., Silva, R.J.C., Braz Fernandes, F.M., 2009. Texture Development and Phase Transformation Behavior of Sputtered Ni-Ti Films. *J. Mater. Eng. Perform.* 18, 543–547. doi:10.1007/s11665-009-9484-9
- Mather, P.T., Luo, X., Rousseau, I. a., 2009. Shape Memory Polymer Research. *Annu. Rev. Mater. Res.* 39, 445–471. doi:10.1146/annurev-matsci-082908-145419
- Mazzolai, F., Biscarini, a, Campanella, R., Coluzzi, B., Mazzolai, G., Rotini, a, Tuissi, a, 2003. Internal friction spectra of the Ni40Ti50Cu10 shape memory alloy charged with hydrogen. *Acta Mater.* 51, 573–583. doi:10.1016/S1359-6454(02)00439-1

- Mazzolai, F.M., Biscarini, a., Coluzzi, B., Mazzolai, G., Villa, E., Tuissi, a., 2007. Low-frequency internal friction of hydrogen-free and hydrogen-doped NiTi alloys. *Acta Mater.* 55, 4243–4252. doi:10.1016/j.actamat.2007.03.020
- Mertmann, M., Vergani, G., 2008. Design and application of shape memory actuators. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 158, 221–230. doi:10.1140/epjst/e2008-00679-9
- Mitwally, M.E., Farag, M., 2009. Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 519, 155–166. doi:10.1016/j.msea.2009.04.057
- Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y., Otsuka, K., 1986. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys. *Metall. Trans. A* 17, 115–120. doi:10.1007/BF02644447
- Miyazaki, S., Kimura, S., Takei, F., Miura, T., Otsuka, K., Suzuki, Y., 1983. Shape memory effect and pseudoelasticity in a Ti□Ni single crystal. *Scr. Metall.* 17, 1057–1062. doi:10.1016/0036-9748(83)90453-2
- Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y., 1981. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at%Ni alloy. *Scr. Metall.* 15, 287–292. doi:10.1016/0036-9748(81)90346-X
- Miyazaki, S., Otsuka, K., Wayman, C.M., 1989a. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti□Ni alloys—II. Variant coalescence and shape recovery. *Acta Metall.* 37, 1885–1890. doi:10.1016/0001-6160(89)90073-4
- Miyazaki, S., Otsuka, K., Wayman, C.M., 1989b. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti□Ni alloys—I. Self-accommodation. *Acta Metall.* 37, 1873–1884. doi:10.1016/0001-6160(89)90072-2
- Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., Gibson, M. a., 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Mater. Des.* 56, 1078–1113. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.084
- Morehead, J.H., Harrington, H.E., 2007. Thermally-actuated press brake tool holder technology. US 7296457 B2.
- Morgan, R., Yaeger, J., 1985. Self-regulated actuator. US Patents 4524343.
- Mueller, M.H., Knott, H.W., 1963. The crystal structures of Ti₂Cu, Ti₂Ni, Ti₄Ni₂O and Ti₄Cu₂O. *Trans. Met. Soc. Am.* 227, 674–678.
- Mukherjee, R., Christian, T.F., 1998. Actuation system for the control of multiple shape memory alloy elements. US 5763979.
- Nam, T.-H., Saburi, T., Shimizu, K., 1990. Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys. *Mater. Trans.* 31, 959–967.
- Nespoli, A., 2011. Characterization of the martensitic transformation in Ni 50-xTi50Cu_x alloys through pure thermal measurements. *J. Alloys Compd.* 509, 644–647.
- Nespoli, A., Besseghini, S., 2010. A complete thermo-mechanical study of a NiTiCu shape memory alloy wire. *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 821–826. doi:10.1007/s10973-010-1042-z

- Nespoli, A., Passaretti, F., Villa, E., 2013. Phase transition and mechanical damping properties: A DMTA study of NiTiCu shape memory alloys. *Intermetallics* 32, 394–400. doi:10.1016/j.intermet.2012.09.005
- Nespoli, A., Villa, E., Bergo, L., Rizzacasa, A., Passaretti, F., 2015. DSC and three-point bending test for the study of the thermo-mechanical history of NiTi and NiTi-based orthodontic archwires The material point of view. *J. Therm. Anal. Calorim.* doi:10.1007/s10973-015-4441-3
- Novák, V., Šittner, P., Dayananda, G.N., Braz-Fernandes, F.M., Mahesh, K.K., 2008. Electric resistance variation of NiTi shape memory alloy wires in thermomechanical tests: Experiments and simulation. *Mater. Sci. Eng. A* 481-482, 127–133. doi:10.1016/j.msea.2007.02.162
- Nurveren, K., Akdoğan, a., Huang, W.M., 2008. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys. *J. Mater. Process. Technol.* 196, 129–134. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.015
- Ölander, A., 1932. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3819–3833. doi:10.1021/ja01349a004
- Oliveira, C.A.N., De Pina, E.A.C., Gonzalez, C.H., De Araújo, C.J., Urtiga Filho, S.L., De Araújo Filho, O.O., 2010. Precipitates Formation in Ti-Ni Equiatomic Alloys due to Annealing Heat Treatment. *Mater. Sci. Forum* 643, 49–54. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.643.49
- Otsuka, K., Ren, X., 2005. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Prog. Mater. Sci.* 50, 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- Otsuka, K., Wayman, C.M., 1998. Shape memory materials. Cambridge University Press, Cambridge; New York.
- Padula, S. a., Gaydosch, D., Saleeb, a., Dhakal, B., 2013. Transients and Evolution in NiTi. *Exp. Mech.* doi:10.1007/s11340-013-9840-4
- Paiva, A., Savi, M.A., 2006. An overview of constitutive models for shape memory alloys. *Math. Probl. Eng.* 2006. doi:10.1155/MPE/2006/56876
- Paiva, A., Savi, M.A., Braga, A.M.B., Pacheco, P.M.C.L., 2005. A constitutive model for shape memory alloys considering tensile-compressive asymmetry and plasticity. *Int. J. Solids Struct.* 42, 3439–3457.
- Pelton, A.R., 2003. The physical metallurgy of Nitinol for medical applications. *JOM* 55, 33–37.
- Peltonen, M., Lindroos, T., Kallio, M., 2008. Effect of ageing on transformation kinetics and internal friction of Ni-rich Ni–Ti alloys. *J. Alloys Compd.* 460, 237–245. doi:10.1016/j.jallcom.2007.05.102
- Pérez-Sáez, R.B., Recarte, V., Nó, M.L., San Juan, J., 2000. Analysis of the internal friction spectra during martensitic transformation by a new temperature rate method. *J. Alloys Compd.* 310, 334–338. doi:10.1016/S0925-8388(00)00958-0
- Pittaccio, S., Garavaglia, L., 2014. Electric resistance monitoring as a method for controlling shape memory alloy characteristics during shape-setting treatments in the furnace. *Mater. Sci. Eng. A* 599, 92–104. doi:10.1016/j.msea.2014.01.075

- Potapov, P.L., Kulkova, S.E., Shelyakov, A., Okutsu, K., Miyazaki, S., Schryvers, D., 2003. Crystal structure of orthorhombic martensite in TiNi-Cu and TiNi-Pd intermetallics. *J. Phys. IV*, 727–730.
- Predki, W., Knopik, A., Bauer, B., 2008. Engineering applications of NiTi shape memory alloys.
- Qiu, S., Clausen, B., Padula, S. a., Noebe, R.D., Vaidyanathan, R., 2011. On elastic moduli and elastic anisotropy in polycrystalline martensitic NiTi. *Acta Mater.* 59, 5055–5066. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.018
- Ramaiah, K.V., Saikrishna, C.N., Ranganath, V.R., Buravalla, V., Bhaumik, S.K., 2011. Fracture of thermally activated NiTi shape memory alloy wires. *Mater. Sci. Eng. A* 528, 5502–5510. doi:10.1016/j.msea.2011.03.070
- Reedlunn, B., Daly, S., Hector, L., Zavattieri, P., Shaw, J., 2013. Tips and Tricks for Characterizing Shape Memory Alloy Wire: Part 5- Full-Field Strain Measurement by Digital Image Correlation. *Exp. Tech.* 37, 62–78. doi:10.1111/j.1747-1567.2011.00717.x
- Reynaerts, D., Brussel, H. Van, 1998. Design aspects of shape memory actuators. *Mechatronics* 8, 635–656. doi:10.1016/S0957-4158(98)00023-3
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2, 65–71.
- Rong, L., 2001. Transformation behavior in a thermomechanically cycled TiNiCu alloy. *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 32, 2689–2693.
- Saikrishna, C.N., 2006. Effects of thermo-mechanical cycling on the strain response of Ni-Ti-Cu shape memory alloy wire actuator. *Mater. Sci. Eng. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 428, 217–224.
- Sampson, R., 1986. Automatic closing activator. EP0192475A2.
- Santamarta, R., 2001. Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida.
- Santamarta, R., Pons, J., Cesari, E., 2005. Aliatges amb memòria de forma i les seves aplicacions: ortodòncies, detectors d'incendis i anticonceptius. *Rev. la Soc. Catalana Química* 6, 26–38.
- Sapozhnikov, K., Golyandin, S., Kustov, S., Schaller, R., Van Humbeeck, J., 2006. Anelasticity of B19' martensitic phase in NiTi and NiTiCu alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 442, 398–403. doi:10.1016/j.msea.2006.01.135
- Satto, C., Ledda, a., Potapov, P., Janssens, J.F., Schryvers, D., 2001. Phase transformations and precipitation in amorphous Ti50Ni25Cu25 ribbons. *Intermetallics* 9, 395–401. doi:10.1016/S0966-9795(01)00015-2
- Schetky, L.M., 2000. The industrial applications of Shape memory alloys in North America 327, 9.
- Shabalovskaya, S., Anderegg, J., Van Humbeeck, J., 2008. Recent observations of particulates in Nitinol. *Mater. Sci. Eng. A* 481-482, 431–436. doi:10.1016/j.msea.2007.01.177
- Shaw, J.A., Kyriakides, S., 1995. Thermomechanical aspects of NiTi. *J. Mech. Phys. Solids* 43, 1243–1281. doi:10.1016/0022-5096(95)00024-D

- Shaw, J.A., Kyriakides, S., 1997a. On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy. *Acta Mater.* 45, 683–700. doi:10.1016/S1359-6454(96)00189-9
- Shaw, J.A., Kyriakides, S., 1997b. Initiation and propagation of localized deformation in elasto-plastic strips under uniaxial tension. *Int. J. Plast.* 13, 837–871. doi:10.1016/S0749-6419(97)00062-4
- Sittner, P., Liu, Y., Novak, V., 2005. On the origin of Lüders-like deformation of NiTi shape memory alloys. *J. Mech. Phys. Solids* 53, 1719–1746. doi:10.1016/j.jmps.2005.03.005
- Stebner, a. P., Vogel, S.C., Noebe, R.D., Sisneros, T. a., Clausen, B., Brown, D.W., Garg, a., Brinson, L.C., 2013. Micromechanical quantification of elastic, twinning, and slip strain partitioning exhibited by polycrystalline, monoclinic nickel–titanium during large uniaxial deformations measured via in-situ neutron diffraction. *J. Mech. Phys. Solids* 61, 2302–2330. doi:10.1016/j.jmps.2013.05.008
- Stephens, P.W., 1999. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. App. Cryst.* 32, 281–289.
- Stoeckel, D., 1995. The Shape Memory Effect - Phenomenon, Alloys, and Applications. *Shape Mem. Alloy. Power Syst.* EPRI 1–13.
- Swenson, S., 1992. Shape memory bi-directional rotary actuator. US 5127228.
- TA Instruments, ©. 2010, 2010. DMA Q800 TA INSTRUMENTS.
- Takahashi, M., 2009. Shape memory alloy actuator. US 2009/0302708 A1.
- Tan, G., Liu, Y., Sittner, P., Saunders, M., 2004. Lüders-like deformation associated with stress-induced martensitic transformation in NiTi. *Scr. Mater.* 50, 193–198. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.09.018
- Tang, W., Sandström, R., Wei, Z.G., Miyazaki, S., 2000. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ti-Ni-Cu shape memory alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 31, 2423–2430. doi:10.1007/s11661-000-0187-y
- Taya, M., Cheng, V., Sugandi, H., Liang, Y., Chen, H., Wang, C., 2010a. Actuators based on ferromagnetic shape memory alloy composites. US 7688168 B2.
- Taya, M., Wada, T., Chen, H., Kusaka, M., Cheng, V., Wang, C., 2010b. Torque actuator incorporating shape memory alloy composites. US 7810326 B2.
- Tellinen, J., Suorsa, I., Aaltio, I., Ullakko, K., 2002. Basic Properties of Magnetic Shape Memory Actuators. 8th Int. Conf. ACTUATOR 2002 10–12.
- Thoma, P., Kao, M., Schmitz, D., 1995. Extended life SMA actuator. US Pat US Patents, 5.
- Uchil, J., Mahesh, K.K., Kumara, K.G., 2001. Dilatometric study of martensitic transformation in NiTiCu and NiTi shape memory alloys. *J. Mater. Sci.* 36, 5823–5827.
- Undisz, a., Reuther, K., Reuther, H., Rettenmayr, M., 2011. Occurrence and origin of non-martensitic acicular artifacts on NiTi. *Acta Mater.* 59, 216–224. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.026
- Urbina, C., De la Flor, S., Gispert-Guirado, F., Fabregat-Sanjuan, A., Ferrando, F., 2010a. Characterization of phase transformation and shape memory behavior of Ti-Ni 54.4 wt(%) by heat

- and thermal treatments, in: ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis.
- Urbina, C., De la Flor, S., Gispert-Guirado, F., Ferrando, F., 2010b. Quantitative XRD analysis of the evolution of the TiNi phase transformation behaviour in relation to thermal treatments. *Intermetallics*.
- Urbina, C., Flor, S., Gispert-Guirado, F., Ferrando, F., 2013. New Understanding of the Influence of the Pre-Training Phase Transformation Behaviour on the TWSME in NiTi SMA Wires. *Exp. Mech.* 53, 1415–1436. doi:10.1007/s11340-013-9756-z
- Urbina Pons, C., 2011. Improvement of the one-way and two-way shape memory effects in Ti-Ni shape memory alloys by thermomechanical treatment thesis. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Van, J., 1999. Non-medical applications of shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 273-275, 134–148.
- Vasquez, J.A., Garrod, T.C., 2008. Resettable bi-stable thermal valve. US 7424978 B2.
- Velterop, L., Delhez, R., de Keijser, T.H., Mittemeijer, E.J., Reefman, D., 2000. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities. *J. Appl. Crystallogr.* 33, 296–306.
- Vojtech, D., 2011. Influence of heat-treatment on mechanical properties and transformation temperatures of nitinol. *Mater. Struct. Micromechanics Fract.* VI 465, 471–474.
- Von Behrens, P.E., Fairbanks, D.M., 2003. High stroke, highly integrated SMA actuators. US 7017345 B2. doi:10.1074/JBC.274.42.30033.(51)
- Wagner, M.F.-X., Windl, W., 2008. Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles. *Acta Mater.* 56, 6232–6245. doi:10.1016/j.actamat.2008.08.043
- Wang, Z., Zu, X., Huo, Y., 2005. Effect of heating/cooling rate on the transformation temperatures in TiNiCu shape memory alloys. *Thermochim. Acta* 436, 153–155.
- Warren, B.E., 1969. X-ray diffraction. Addison-Wesley, Massachusetts.
- Wayman, C.M., Duering, T.W., 1990. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann.
- Weems, W., 2000. Constant force spring actuator. US 6129181.
- Welp, E.G., Breidert, J., 2004. Knowledge and method base for shape memory alloys. *Materwiss. Werksttech.* 35, 294–299. doi:10.1002/mawe.200400745
- Williams, P.L., 2001. Stepper motor with shaped memory alloy rotary-driver. US 6242841 B1.
- Wu, J., Zu, X., Wang, Z., Liu, Y., 2005. Phase transformation behavior of a TiNiCu shape memory alloy electrolytically charged with hydrogen. *Rare Met.* 24, 190–193.
- Wu, S.K., Lin, H.C., 2003. Damping characteristics of TiNi binary and ternary shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 355, 72–78.

- Wu, X.D., Wu, J.S., Wang, Z., 1999. The variation of electrical resistance of near stoichiometric NiTi during thermo-mechanic procedures. *Smart Mater. Struct.* 8, 574–578. doi:10.1088/0964-1726/8/5/307
- Yang, K., 2010. Actuation device having shape memory alloy component. US 7795823 B2.
- Yoshida, I., Monma, D., Iino, K., Ono, T., Otsuka, K., Asai, M., 2004. Internal friction of Ti–Ni–Cu ternary shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 370, 444–448. doi:10.1016/j.msea.2003.05.003
- Yoshida, I., Monma, D., Iino, K., Otsuka, K., Asai, M., Tsuzuki, H., 2003. Damping properties of Ti50Ni50-xCux alloys utilizing martensitic transformation. *J. Alloys Compd.* 355, 79–84.
- Yoshida, I., Ono, T., Asai, M., 2000. Internal friction of Ti–Ni alloys. *J. Alloys Compd.* 310, 339–343.
- Yson, A.P., Messinger, R.H., 2003. Shape memory alloy linear actuator. US 7464548 B2. doi:10.1074/JBC.274.42.30033.(51)
- Yu, H., Xiang, X., 2009. Effect of heat treatment on the transformation behavior and temperature memory effect in TiNiCu wires. *Rare Met.* 28, 63–67. doi:10.1007/s12598-009-0012-8
- Zarnetta, R., Buenconsejo, P.J.S., Savan, A., Thienhaus, S., Ludwig, A., 2012. High-throughput study of martensitic transformations in the complete Ti–Ni–Cu system. *Intermetallics* 26, 98–109. doi:10.1016/j.intermet.2012.03.044
- Zarnetta, R., Kneip, S., Somsen, C., Ludwig, a., 2011. High-throughput characterization of mechanical properties of Ti–Ni–Cu shape memory thin films at elevated temperature. *Mater. Sci. Eng. A* 528, 6552–6557. doi:10.1016/j.msea.2011.05.006
- Zhang, H.J., Qiu, C.J., 2006. Characterization and MEMS application of low temperature TiNi(Cu) shape memory thin films. *Mater. Sci. Eng. A* 438–440, 1106–1109. doi:10.1016/j.msea.2006.01.114
- Zheng, Y., Huang, B., Zhang, J., Zhao, L., 2000. The microstructure and linear superelasticity of cold-drawn TiNi alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 279, 25–35. doi:10.1016/S0921-5093(99)00632-2
- Zhou, B., 2012. A macroscopic constitutive model of shape memory alloy considering plasticity. *Mech. Mater.* 48, 71–81. doi:10.1016/j.mechmat.2012.02.001
- Ziółkowski, a., 2012. On analysis of DSC curves for characterization of intrinsic properties of NiTi shape memory alloys. *Acta Phys. Pol. A* 122, 601–605.



Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona (Juny 2015)